Über Silikate vom Typus des Nephelins und Anorthits

Ein Beitrag zur Kristallchemie der Alumosilikate

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Philosophischen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

Von

Gerhard Trömel
aus Leipzig

Tag der mündlichen Prüfung: 14. November 1929
Tag der Promotion: 6. März 1930

Druck von Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges., Braunschweig
1930

92

Über Silikate vom Typus des Nephelins und Anorthits

Ein Beitrag zur Kristallchemie der Alumosilikate

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Philosophischen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

Von

Gerhard Trömel
aus Leipzig

Tag der mündlichen Prüfung: 14. November 1929
Tag der Promotion: 6. März 1930

Druck von Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges., Braunschweig
1930

Referenten:

Prof. Dr. A. Johnsen
Prof. Dr. W. Schlenk

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung, S. 1.

A. Allgemeiner Teil: I. Die Morphotropiebeziehungen bei komplexen Silikaten, S. 4; II. Anwendungen auf die Grundtypen der Alumosilikate, S. 5; 1. Naturvorkommen und Gleichgewichtsstudien, S. 6, Röntgendaten, S. 8; 2. Vorstellungen über den Bau der Alumosilikate, S. 9; 3. Gegenseitige Ersetzung der Alkalien und des Calciums — Mischbarkeit von Nephelin und Anorthit, S. 10; 4. Austausch von $2\,Na^+$ gegen $1\,Ca^{++}$ bzw. $1\,Ca^{++}$ gegen $2\,Na^+$, S. 12; 5. Ersetzung von Aluminium durch seltene Erdmetalle, S. 14; 6. Zusammenfassung der allgemeinen Ergebnisse, S. 17.

B. Spezielle Synthesen: 1. Ausführung der Versuche und optische Bestimmungen, S. 18; 2. Röntgenographische Untersuchungen, S. 24.

Zusammenfassung, S. 29.

Einleitung.

Das Ziel der Kristallchemie ist es, den Zusammenhang zwischen der Form eines Kristalls und seiner chemischen Zusammensetzung aufzudecken. Als Mitscherlich auf dieses Problem zum ersten Male aufmerksam machte, ging er von den von ihm entdeckten Tatsachen der Isomorphie und Polymorphie aus. Diese grundlegenden Begriffe der kristallchemischen Verwandtschaft wurden im Laufe der Zeit ergänzt durch die Erkenntnis neuer Gesetzmäßigkeiten, wie Morphotropie (P. v. Groth), Topotropie (A. Johnsen), Homöomorphie (P. Niggli) und Isotypie (F. Rinne).

Diese Aufgabe der Kristallchemie ist eines der ältesten und wichtigsten Probleme der Kristallographie. Seit Mitscherlich ist daher besonders von v. Groth in seinem Werke „Chemische Kristallographie" ein reiches Beobachtungsmaterial gesammelt worden. Neue Hilfsmittel wurden erschlossen durch die Erforschung der Atomanordnung in Kristallen nach Einführung der modernen Röntgenmethoden. Damit bestand die Möglichkeit, direkt den Einfluß der chemischen Natur der Elementarbausteine zu studieren. Eine große Zahl von dahin zielenden exakten Untersuchungen liegt seitdem vor.

Als Ergebnis der bisherigen Forschungen, über die unter anderen von A. Johnsen[1]), P. Niggli[2]), V. M. Goldschmidt[3]), H. G. Grimm[4]) und P. P. Ewald[5])

---

[1]) Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften **1**. Berlin 1922.
[2]) Lehrb. d. Mineralogie **1** (1926).
[3]) Geochemische Verteilungsgesetze. Oslo 1923—1927.
[4]) Handb. d. Phys. von Geiger-Scheel XXII (1928).
[5]) Strukturbericht 1913—1927. Z. f. Kristallographie 1928/29.

eingehend berichtet wird, zeigte sich, daß die morphologische Gestaltung der Kristalle abhängig ist von einigen Wirkungsgrößen ihrer Bausteine, wie unter anderen Polarisationseigenschaften und Ionentypus. Diese sind allerdings selbst noch recht komplizierter Natur und auch nicht unabhängig voneinander. Es war aber möglich, einen ziemlich guten Einblick in die Zusammenhänge bei chemisch einfach zusammengesetzten Körpern zu gewinnen. Eine direkte Beziehung scheint nicht zu existieren, denn so ähnliche Stoffe wie RbCl und CsCl kristallisieren in verschiedenen Gittern, während so verschiedene Stoffe wie NaCl, MgO und PbS das gleiche Gitter, das des Kochsalzes besitzen.

Es ist nunmehr möglich, unter Benutzung der bis jetzt gewonnenen Kenntnisse, eine Aufklärung komplizierter mineralogischer Verhältnisse zu versuchen. Dabei versteht sich von selbst, daß, vorläufig wenigstens, keine solchen Ergebnisse erwartet werden dürfen, wie sie an Verbindungen vom Typus MX oder MX_2 erhalten worden sind. Das Ziel kann jetzt nur sein, die Tatsache der Isomorphie bzw. der Morphotropie in den Beziehungen komplizierter Mineralien untereinander, wie z. B. der Alumosilikate, deutlich zu erkennen.

Vollkommene Analogie der chemischen Zusammensetzung, vor allem in bezug auf Anzahl und Wertigkeit der Komponenten, galt bei den klassischen Untersuchungen von Mitscherlich bis v. Groth als selbstverständliche Voraussetzung für Isomorphie. Man findet nun aber die Kennzeichen der Isomorphie, Ähnlichkeit der Kristallwinkel und Bildung von Mischkristallen, auch bei nicht streng analoger Zusammensetzung der Komponenten. Ein bekanntes mineralogisches Beispiel dieser Art ist die lückenlose Mischungsreihe von Albit, $NaAlSi_3O_8$, und Anorthit, $CaAl_2Si_2O_8$[1]). Ebenfalls hierzu gehört, daß Verbindungen wie $2\,CaO\,.\,Al_2O_3\,.\,SiO_2$ (Gehlenit) und $2\,CaO\,.\,MgO\,.\,2\,SiO_2$ (Åkermanit) trotz der schon recht erheblichen chemischen Abweichungen eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen bilden[2]).

In diesen beiden Fällen besteht zwischen den sich mischenden Kristallarten morphologische Ähnlichkeit. Albit und Anorthit kristallisieren beide triklin, und Gehlenit und Åkermanit tetragonal. Außerdem liegt eine chemische Analogie insofern vor, als es sich um Verbindungen mit gleicher Atomzahl handelt. Es läßt sich dann durch Substitution von Atompaaren mit gleicher Valenzsumme die enge Verwandtschaft verständlich machen. Darauf wird später noch einzugehen sein (siehe Abschnitt A II, 4, S. 12).

Nun findet man auch bei großen Differenzen in den morphologischen Verhältnissen kristallchemische Verwandtschaft. Dies ist der Fall bei dem hexagonalen Nephelin, $Na_2Al_2Si_2O_8$, und dem triklinen Anorthit, $CaAl_2Si_2O_8$. Das Anzeichen dafür ist die Bildung von Mischkristallen. Bisher war es nicht möglich, etwa Beziehungen der Isodimorphie zwischen den genannten Verbindungen nachzuweisen. Hinzu kommt, daß keine chemische Analogie in engerem Sinne besteht, da dann eine gleiche Verteilung der Valenzen auf die einzelnen Atome vorliegen müßte. Hier dagegen handelt es sich um eine Natrium- und Calciumverbindung mit dem gleichen „Säurerest" ($Al_2Si_2O_8$), so daß auch die Gleichheit der Atomzahl nicht mehr besteht.

Bei der großen Bedeutung, die derartige Fragen für die Genese und Paragenese der Mineralien und Gesteine haben, erscheint es nötig, diese Probleme an einem auch experimentell gut zugänglichen Fall auf die Ursachen der kristallchemischen Verwandtschaft zu prüfen.

---

[1]) G. Tschermak, Sitzungsb. d. Wiener Akad. d. Wissensch. **50**, 566 (1864); A. L. Day und E. T. Allen, Z. f. phys. Chem. **54**, 1 (1905); N. L. Bowen, Amer. Journ. of Sc. (4) **35**, 577 (1913).

[2]) J. B. Ferguson und A. F. Buddington, Amer. Journ. of Sc. (4) **50** (1920).

Will man in diese Verhältnisse eindringen, so wird man zweckmäßigerweise zunächst solche Beispiele zur Untersuchung wählen, bei denen die einzelnen Kristallarten in guten Individuen synthetisch erhalten werden können. Nur an solchen reinen Substanzen darf man sichere Merkmale zur Beurteilung der Isomorphieverhältnisse erwarten. Bei dem soeben besprochenen Fall der Nephelingruppe und des Anorthits ist diese Bedingung in günstiger Weise erfüllt. Infolgedessen kann die kristallchemische Untersuchung komplizierter Silikate am besten an diesem Beispiel in Angriff genommen werden. In der vorliegenden Arbeit soll die Frage behandelt werden, ob sich die Verwandtschaft zwischen dem Kristallbau des Nephelins und des Anorthits durch Beziehungen der bisher bekannten Art erklären läßt.

Bei den umfangreichen Zusammenhängen, die zwischen diesen beiden Mineralien bestehen, ist es erforderlich, zunächst die allgemeinen Faktoren im Sinne der bisherigen Forschungen in ihrer Wechselwirkung zu vergleichen. Daraus kann man einen Hinweis gewinnen, wie die realen Baugruppen sich bei der morphologischen Gestaltung auswirken.

Eine Prüfung dieser allgemeinen Überlegungen ist möglich, wenn es gelingt, morphotrope Reihen herzustellen, welche die zu untersuchenden Kristallarten enthalten. Die Änderungen der Eigenschaften solcher analoger Kristalle lassen unter Umständen gut begründbare Rückschlüsse auf die Bedeutung der einzelnen Atome bzw. Ionen zu.

Im Falle der Alumosilikate müssen als analoge Kristallarten die Silikate der Elemente der dritten Vertikalgruppe im periodischen System gelten. Am Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung waren günstige Vorbedingungen für deren Untersuchungen gegeben, weil dort zahlreiche synthetische Erfahrungen über Silikatgläser mit Oxyden entsprechender Elemente zur Verfügung standen. Durch die Arbeiten von F. Weidert[1]) über die Bedeutung der seltenen Erden als Glasbildner wurde nahegelegt, kristallisierte Silikate dieser Elemente zur Prüfung der kristallchemischen Zusammenhänge der Nephelingruppe und des Anorthits heranzuziehen.

Die zu behandelnden Kristallarten sind in ihrem Feinbau nicht vollständig bekannt. Nach den Strukturanalysen von W. L. Bragg[2]) an einer größeren Anzahl von Silikaten weiß man aber, daß die Anordnung der immer sehr zahlreich vorhandenen Sauerstoffatome in erster Linie den Bau und die Eigenschaften dieser Kristalle bestimmt. Für Anorthit ist die Gültigkeit einer derartigen Annahme von Schiebold[3]) nachgewiesen. Bemerkenswert ist auch, daß für Nephelin wie für Anorthit je 32 Sauerstoffatome im Elementarbereich vorhanden sind (siehe Besprechung der Strukturanalysen, S. 8).

Aus den zu entwickelnden Anschauungen folgt, daß sich die Alkali- und Erdalkalimetalle einerseits und Aluminium und die Metalle der seltenen Erden andererseits in typischer Weise in ihrer Wirkung für den Kristallbau dieser Verbindungen unterscheiden. Es ist nötig, diese beiden Gruppen in ihrer Bedeutung für die Kristalleigenschaften gesondert zu besprechen. Das Verständnis der verwickelten Verhältnisse, die sich aus dem Wechselspiel der chemisch verschiedenen Gruppen ergeben, wird wesentlich erleichtert, wenn man die mineralogischen Erfahrungen über das Vorkommen der einzelnen Mineralien sowie die der Synthese möglichst von Anfang an mit in Betracht zieht. Der Gang der Untersuchungen hält sich daher an das folgende Schema:

---

[1]) Noch nicht veröffentlicht.
[2]) W. L. Bragg und I. West, Proc. Roy. Soc. (A) **114**, 450 (1927).
[3]) E. Schiebold, Fortschr. d. Miner. **12**, 78 (1927).

A. Allgemeiner Teil.

I. Die Morphotropiebeziehungen bei komplexen Silikaten. Allgemeine Faktoren, spezielle Faktoren.

II. Anwendungen auf die Grundtypen der Alumosilikate.

1. Erfahrungsdaten — Naturvorkommen usw.
2. Vorstellungen über den Bau der Alumosilikate.
3. Gegenseitige Ersetzung der Alkalien und des Calciums.
4. Ersetzung von Aluminium durch Metalle der seltenen Erden — die Bedeutung der Gitteraufweitung für die Erhaltung der Struktur.

B. Spezielle Synthesen.

A. Allgemeiner Teil.

I. Die Morphotropiebeziehungen bei komplexen Silikaten.

Die bei den bisher untersuchten Verbindungstypen bekanntgewordenen Gesetzmäßigkeiten der Kristallchemie lassen sich deuten, wenn man sie in Abhängigkeit von Eigenschaften der die Kristalle aufbauenden Atome bzw. Ionen betrachtet. Man kann, je nach dem vorherrschenden Grund, die beobachteten Effekte einteilen in solche, die verursacht sind durch

1. geometrische Faktoren, wie Größe und eventuelle Eigensymmetrie der Baugruppen,
2. physikalische, wie effektive Ladung, Polarisation und Kontrapolarisation der Atome bzw. Ionen, sowie den Ionentypus.

Charakteristisch für diese Faktoren ist, daß sie sowohl die Natur des einzelnen Bausteins als auch des ganzen Gitters zum Ausdruck bringen. Deshalb ist es zweckmäßig, nach dem Vorschlag von V. M. Goldschmidt[1]) das Zusammenwirken aller Faktoren durch ein vereinfachtes Modell zu beschreiben, das gestattet, die für die Kristallchemie wesentlichen Eigenschaften nur mehr von einer Größe abhängig zu machen. Als solche führt Goldschmidt den Wirkungsbereich (scheinbaren Ionenradius) ein, wie er seinerzeit von Bragg[2]) definiert worden ist. Durch die Größe und Ladung dieses Bereichs, der nicht identisch ist mit der Grimmschen wahren Ionengröße[3]), ist weitgehend das morphotropische Verhalten charakterisierbar, wenn man die Aussagen auf bestimmte geometrische Typen beschränkt. Diese Einschränkung der Vergleichbarkeit auf jeweils nur einige Typen — kommensurable Typen — wird vollständig aufgewogen durch die Möglichkeit einer einfachen Beschreibung der Verhältnisse.

Bei Untersuchungen wie der hier durchgeführten ist es sehr gut möglich, das umfangreiche, von Goldschmidt mitgeteilte Zahlenmaterial über die Größe der Wirkungsbereiche zu benutzen. Man muß sich nur bewußt bleiben, daß damit nicht sicher bekannte Einflüsse, welche die Verschiedenheit des Gittertypus mit sich bringt, in Kauf genommen werden.

Es ist nun zu erwarten, daß die bisher bekanntgewordenen Faktoren allgemeine Gültigkeit haben und daher auch an komplexen Verbindungen auftreten. Die entwickelten Gesetzmäßigkeiten über die Abhängigkeit des Gitterbaues von den

[1]) V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze, l. c.
[2]) W. L. Bragg, Phil. Mag. **40**, 169 (1920).
[3]) H. G. Grimm, Handb. d. Phys. XXII (1928).

Eigenschaften der Bausteine werden auch hier zutreffen, soweit sie allgemeiner Natur sind.

Andererseits ist nun zu untersuchen, ob man genötigt sein wird, für derartige Verbindungen noch eine Reihe besonderer Eigenschaften anzunehmen. Dazu müssen wir auf die schon erwähnten Erfahrungen zurückgreifen, die von W. L. Bragg[1]) über den Bau von Silikaten gemacht worden sind. Danach haben die immer sehr zahlreich vorhandenen Sauerstoffatome (-ionen?) das Bestreben, sich in dichtest gepackte hexagonale oder kubische Anordnungen zu gruppieren. Auch nach den von E. Herlinger[2]) allgemein entwickelten Anschauungen über den Bau von Kristallen läßt sich stets eine Baugruppe ermitteln, die in weitem Umfang Raumerfüllung und Gestaltung bestimmt. Daher ist sie als Gitterträger bezeichnet worden. Hier bei den Silikaten kommt dabei nur der Verband der Sauerstoffatome in Frage, für den wir dann die spezielle Annahme der dichtesten Kugelpackung zu machen haben. Nach ebenfalls von Bragg gegebenen Betrachtungen der optischen Daten muß man schließen, daß diese dichteste Packung auseinandergedrängt ist durch die zum chemischen Bestand der Silikate gehörigen übrigen Elemente. Im allgemeinsten Falle handelt es sich dabei um ein-, zwei- und dreiwertige, außer dem Silicium. In speziellen Fällen sind nur ein oder zwei Arten vertreten.

Die Tatsache nun, daß wir es bei den komplexen Silikaten mit Kristallstrukturen zu tun haben, die weitgehend bestimmt werden durch das Überwiegen der einen, alle anderen an Größe übertreffenden Atomsorte, läßt voraussehen, daß hier zu den allgemeinen Faktoren weitere spezielle treten.

Für die geometrischen Beziehungen muß man annehmen, daß ein morphotropischer Effekt eintreten wird, sobald eine der anderen Atomsorten den Gitterträger an Größe erreicht bzw. überschreitet.

Wenn man die Abhängigkeit einer bestimmten Struktur von den oben besprochenen physikalischen Faktoren untersucht, so findet man, daß eine Veränderung beispielsweise der von einer Baugruppe ausgehenden Polarisation innerhalb eines gewissen Bereichs möglich ist, ehe ein Effekt eintritt. Bei den hier behandelten komplexen Verbindungen ist für die in die Sauerstoffpackung eingebauten Ionen zu erwarten, daß dieser Bereich im allgemeinen beträchtlich größer sein wird als bei einfachen Verbindungen. Denn die Bedeutung dieser Bausteine für die Energieverteilung des Gesamtgitters ist eine geringere als etwa in einfachen Halogeniden. Wenn es gelingt, die Packung des Gitterträgers so weit auseinanderzudrängen, daß eine beträchtliche Abstandsvergrößerung der eingebauten Ionen die Folge ist, werden sogar deren physikalische Wirkungsfaktoren, wie Polarisation und Ladungsverteilung, weitgehend gegenüber der rein geometrischen Einbaumöglichkeit zurücktreten. Die Verwirklichung eines solchen Zustandes wird aber sehr von den speziellen Bedingungen abhängen.

II. Anwendungen auf die Grundtypen der Alumosilikate.

Im Interesse einer homogenen Darstellung ist es angebracht, hier die notwendigen, bereits bekannten Daten zu bringen, um alsdann zusammenhängend über die daraus abzuleitenden Gesetzmäßigkeiten zu berichten.

Allgemein gilt für die Gruppe der Alumosilikate mit der Zusammensetzung R_2O bzw. $RO \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$, die hier behandelt wird, daß sie sich durch ihr gutes Kristallisationsvermögen und ihre kongruente Schmelzbarkeit gegenüber den höher silifizierten Verbindungen, z. B. dem Kalifeldspat, auszeichnet.

---

[1]) W. L. Bragg, l. c.
[2]) E. Herlinger, Z. f. Krist. **62**, 454 (1925); Fortschr. d. Mineral. **13**, 39 (1929).

1. Naturvorkommen und Gleichgewichtsstudien. — Röntgendaten.

Die chemische Zusammensetzung des natürlichen Nephelins ist der Gegenstand eingehender Betrachtungen gewesen, da es lange Zeit unmöglich schien, eine nicht zu komplizierte Formel anzunehmen. Heute wird wohl allgemein die These von Foote und Bradley[1]) als richtig gelten, wonach bei dem natürlichen Vorkommen Mischkristalle mehrerer Moleküle vorliegen. Es handelt sich um $NaAlSiO_4$, $KAlSiO_4$ und $CaAl_2Si_2O_8$. Durch die Annahme dieser Mischbarkeiten ist nicht geklärt, daß sehr oft analytisch ein Überschuß von SiO_2 festzustellen ist. Entweder nimmt man nach Bowen[2]) und Schaller[3]) deswegen an, daß noch ein viertes höher silifiziertes Molekül (Albit) am Aufbau der natürlichen Kristalle beteiligt ist, oder aber man bezeichnet mit Winchell[4]) den Überschuß von SiO_2 als eine Einlagerung ohne spezielle molekular-chemische Vorstellungen („Kristallkieselsäure").

Die Anschauungen über die Mischbarkeit der verschiedenen Moleküle werden vor allem gefestigt durch die Gleichgewichtsstudien von Bowen[5]), die von den reinen Komponenten $NaAlSiO_4$, $KAlSiO_4$ und $CaAl_2Si_2O_8$ ausgingen. Fig. 1 und 2 zeigen die beiden Zustandsdiagramme, die mit der vollständigen Mischbarkeit von Nephelin und Kaliophilit und der begrenzten von Nephelin und Anorthit eine Erklärung des chemischen Bestandes der natürlichen Nepheline geben.

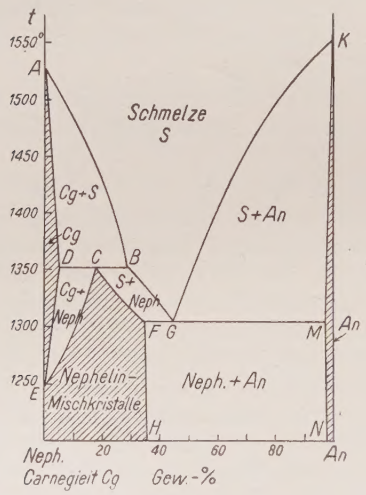

Fig. 1.
Nephelin-Anorthit-Diagramm
(nach Bowen).

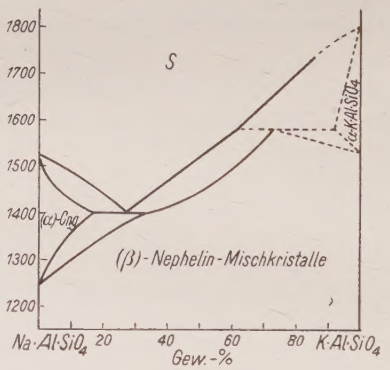

Fig. 2.
System Nephelin-Kaliophilit
(nach Bowen).

Nach diesen Untersuchungen muß man also annehmen, daß der hexagonale Nephelin und der trikline Anorthit, obwohl so verschiedenartig in der Art ihrer Kristallisationen, Mischkristalle bilden. Der Nephelin kann bis zu 35 % Anorthit aufnehmen, während Anorthit nur ganz geringe Aufnahmefähigkeit für Nephelin besitzt. Die eingehenden optischen Studien sind sehr interessant, so vor allem die

[1]) H. W. Foote und W. M. Bradley, Amer. Journ. of Sc. (4) **31**, 25 (1911).
[2]) N. L. Bowen, Amer. Journ. of Sc. (4) **33**, 49 (1912).
[3]) W. T. Schaller, Journ. Wash. Acad. Sc. **1**, 109 (1911); Z. f. Krist. **150**, 343 (1912).
[4]) A. N. Winchell, Amer. Journ. of Sc. (5) **8**, 375 (1924).
[5]) N. L. Bowen, Amer. Journ. of Sc. (4) **35**, 577 (1913).

Veränderung des optischen Charakters der Mischkristalle, die im kalkreichsten Gebiet positiv sind gegenüber dem negativen Charakter des Nephelins. Es ist sehr wichtig, daß diese Beobachtungen an synthetischen Produkten von F. Becke und E. Hibsch[1]) an natürlichen Vorkommen bestätigt werden konnten, so daß die Anschauungen über das Verhältnis der beiden Mineralarten als gesichert gelten dürfen.

In diesen Zusammenhang gehört noch die Polymorphie des $NaAlSiO_4$. Bis zum Jahre 1925 kannte man außer der gewöhnlichen hexagonalen Modifikation des Nephelins noch eine trikline, die Carnegieit genannt wurde und bei höherer Temperatur stabil sein sollte. Gelegentlich wurde sie, wenig genau, auch als Natronanorthit bezeichnet. Zu dieser Auffassung stand im Widerspruch, daß gerade sie eine viel geringere Aufnahmefähigkeit für Anorthit als der hexagonale Nephelin zeigt. Diese Unstimmigkeit konnten N. L. Bowen und I. W. Greig[2]) aufklären. Sie wiesen nach, daß die Verhältnisse bedeutend komplizierter sind. Danach ist bei höherer Temperatur eine kubische Modifikation stabil, zu der sich die erhaltene trikline Phase verhält wie α- zu β-Cristobalit.

Durch die bisherigen Untersuchungen konnte dagegen die besprochene weitgehende Aufnahme von Anorthit in Nephelin nicht geklärt werden. Wenn man den Anorthit als $CaAl_2Si_2O_8$ schreibt und den Nephelin als $Na_2Al_2Si_2O_8$, dann erkennt man vom Standpunkt der Volumenbeziehung, wie ungewöhnlich die hier vorliegende Verwandtschaft der beiden Raumgitter ist. Eine Vertretung von $2\,Na^+$ durch $1\,Ca^{++}$, also ganz nach Valenzverhältnissen, erscheint als sehr auffällig. Diese Beziehungen erinnern an den ganz anders gearteten Vorgang des Basenaustausches bei manchen Silikaten und vor allem bei den Zeolithen, worauf W. Eitel[3]) und P. Niggli[4]) schon hingewiesen haben.

Als weitere hierher gehörende Verbindungen sind zu nennen $LiAlSiO_4$, das in der Natur mit beträchtlicher Ähnlichkeit zum Nephelin als Eukryptit existiert. Es ist aber noch nicht gelungen, die natürlich vorkommende Modifikation durch Synthese einwandfrei nachzubilden. R. Ballo und E. Dittler[5]) und Ginsberg[6]) erhielten zwar hexagonale Kristalle. Bei den Versuchen von F. M. Jaeger und Simek[7]) ergab sich dagegen immer eine rhombische Kristallart.

Der Kaliophilit, $KAlSiO_4$, der schon als Bestandteil der natürlichen Nepheline erwähnt wurde, ist auch als selbständiges Mineral bekannt, und zwar in morphologischer Hinsicht dem Nephelin sehr ähnlich. Durch experimentelle Studien von A. Duboin[8]) und N. L. Bowen[9]) ist eine zweite rhombische Modifikation bekanntgeworden, die über 1540^0 stabil ist.

$BaAl_2Si_2O_8$ ist als Zelsian nach seinen Eigenschaften und Mischbarkeitsverhältnissen zu den Feldspäten zu rechnen.

Im Rahmen dieser Arbeit sind orientierende röntgenographische Untersuchungen am Kaliophilit ausgeführt worden. Leider gelang es nicht, einige der sehr seltenen natürlichen Kristalle zu beschaffen, um damit weitergehende Studien anzustellen. Es konnten nur Pulveraufnahmen an synthetischen Präparaten ausgeführt werden, über die eingehend im speziellen Teile berichtet wird. Nach den

---

[1]) F. Becke und E. Hibsch, Tscherm. Min. Mitt. **37**, 121 (1926).
[2]) N. L. Bowen und I. W. Greig, Amer. Journ. of Sc. (5) **10**, 204 (1925).
[3]) W. Eitel, Physikalische Chemie der Silikate. Leipzig 1929.
[4]) P. Niggli, Lehrb. d. Miner.
[5]) R. Ballo und E. Dittler, Z. f. anorg. Chem. **76**, 39 (1912).
[6]) Ginsberg, Z. f. anorg. Chem. **73**, 277 (1912).
[7]) F. M. Jaeger und Simek, Proc. Kon. Akad. Vet. Amsterdam **17**, 239 (1914).
[8]) A. Duboin, Bull. Soc. Franc. Miner. **15**, 191 (1899).
[9]) N. L. Bowen, Amer. Journ. of Sc. (4) **43**, 118 (1917).

erhaltenen Interferenzen muß angenommen werden, daß Kaliophilit und Nephelin trotz ihrer sonstigen Ähnlichkeit in ihrer Symmetrie nicht vollkommen übereinstimmen. Wie weit die Abweichung des Kaliophilits vom Nephelin geht, ob es sich um eine andere Raumgruppe innerhalb der gleichen Symmetrieklasse handelt oder ob der Kaliophilit auch in einer anderen Klasse kristallisiert, läßt sich natürlich auf Grund der vorliegenden Pulverdiagramme nicht entscheiden.

Für Nephelin und Kaliophilit liegen, wie schon erwähnt, von Bowen Bestimmungen der Schmelzgleichgewichte vor. Da sie mit den hier erhaltenen Ergebnissen nicht ohne weiteres zu vereinbaren sind, sei auf sie näher eingegangen. Bowen glaubt, nach seinen Messungen eine vollständige Mischbarkeit der beiden Kristallarten annehmen zu müssen. Ganz abgesehen davon, daß damit ein einzigartiger Fall einer vollkommenen Isomorphie einer Natrium- mit einer Kaliumverbindung gegeben wäre, bestehen auch auf Grund der Naturvorkommen Bedenken, da man nur Nepheline mit maximal 32 % $KAlSiO_4$ kennt und andererseits Kaliophilite mit höchstens 10 % $NaAlSiO_4$. Auf einen Fehler in dem Bowenschen Zustandsdiagramm könnte man allerdings erst schließen, wenn Paragenesen von kaligesättigten Nephelinen neben natrongesättigten Kaliophiliten vorlägen. Bisher genügte daher der Hinweis auf die Seltenheit entsprechender, sehr kalireicher Schmelzlösungen. Nach den hier ausgeführten Röntgenuntersuchungen steht aber fest, daß die beiden Minerale in ihrer Symmetrie verschieden sind, wie es bei Natrium- und Kaliumverbindungen durchaus zu erwarten ist. Auch von dieser Seite müssen also gegen das von Bowen gegebene Zustandsdiagramm Bedenken erhoben werden. Mit der Symmetrieverschiedenheit und mit dem Naturvorkommen viel besser vereinbar wäre eine beschränkte Mischbarkeit. Bowen gibt ja auch selbst an, daß in diesem besonderen Falle die mikroskopische Untersuchung der Schmelzen vollkommen ungenügend ist, da beide Kristallarten in Form und optischen Eigenschaften fast übereinstimmen. Eine Entscheidung wird zu treffen sein durch eine vollständige röntgenographische Untersuchung des gesamten Systems.

Die von T. Barth[1]) gegebene Darstellung der Abhängigkeit der optischen Konstanten der natürlichen Nephelinmischkristalle von der chemischen Zusammensetzung wird von ihm als Einwand gegen eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen zwischen Kaliophilit und Nephelin gedeutet. Sehr interessant ist die durch den Kaliophilit zunächst bedingte Erhöhung der Lichtbrechung des Nephelins. So fand Zambonini[2]) für einen Pseudonephelin mit 32 % $KAlSiO_4$ $\omega = 1{,}547$ (Nephelin $\omega = 1{,}537$). Durch weiteres Erhöhen des Gehalts an Kaliophilit sinkt danach aber die Lichtbrechung. Larsen[3]) fand für fast reinen Kaliophilit $\omega = 1{,}537$ und Bowen[4]) für reinen künstlichen $\omega = 1{,}532$. Wenn wirklich ein Nephelinmischkristall mit 32 % $KAlSiO_4$ $\omega = 1{,}547$ hat, dann wäre es nicht einzusehen, weshalb dies Bowen bei seinen Untersuchungen nicht gemerkt haben sollte. Es wird wohl viel eher der Fall sein, daß dieser hohe Wert auf die Einflüsse anderer Bestandteile zurückzuführen ist. Deswegen ist es auch vorläufig nicht gut möglich, aus der Darstellung von Barth weitere Schlüsse zu ziehen.

Röntgendaten.

Es wäre für Überlegungen über morphotropische Gesetzmäßigkeiten sehr zu wünschen, daß die in ihren Änderungen zu untersuchenden Kristallgitter, die des

[1]) T. Barth, Die Pegmatitgänge der kaledonischen Instrusivgesteine im Seilandgebiet. Oslo Akad. 8, 69 (1927).
[2]) F. Zambonini, Rend. R. Acc. Sc. Fis. Mat. Neapel 1910, S. 83.
[3]) E. Larsen, Bull. U. S. Geol. Surv. 1921, S. 679.
[4]) N. L. Bowen, l. c.

Nephelins und des Anorthits, genau bekannt wären. Die beim Nephelin daraufhin zielenden bisherigen Arbeiten von C. Gottfried[1]) und F. Gossner[2]) haben die genaue Kenntnis der Größe des Elementarkörpers gebracht. Nach der Diskussion von Gossner über die Symmetrieklasse ist aber selbst diese nicht genügend einwandfrei bestimmt, und die vorgenommene Raumgruppenerörterung hat keine sichere Grundlage. Wesentlich erscheint dabei, daß bei einer Zugehörigkeit zur hexagonalen-pyramidalen Klasse sich in der dann vorgeschriebenen Raumgruppe C_6^6 keine Beziehung zur dichtesten Kugelpackung finden läßt, wohl aber bei einer mit den Laue-Diagrammen von Rinne[3]) verträglichen Zuteilung zur hexagonalen-bipyramidalen Klasse in der Raumgruppe C_{6h}^2.

Über den Feinbau des Anorthits zusammen mit den strukturell verwandten Feldspäten liegt eine Arbeit von Schiebold[4]) vor, so daß hier Größe des Elementarkörpers und Raumgruppe bekannt sind. Angaben über die Lage der Atome unter der Voraussetzung der pseudotetragonalen Symmetrie sind noch nicht veröffentlicht.

2. Vorstellung über den Bau von Alumosilikaten.

In einem der vorangehenden Abschnitte ist auf die Braggschen Erfahrungen über den Feinbau von Silikaten hingewiesen worden. Die Sauerstoffatome haben danach das Bestreben, sich in dichteste Kugelpackungen zu lagern.

Bei einer solchen Anordnung bestehen von vornherein eine große Zahl von Lücken, in welche die anderen, durch den chemischen Bestand bedingten Baugruppen eingelagert werden können. Bevor die möglichen Plätze alle besetzt sind, können in das Sauerstoffgitter eine beträchtliche Zahl anderer Atome eingebaut werden. Der geometrische Sinn einer dichtesten Packung ist nun der, daß im Gitter die geringste Zahl von Lückenräumen besteht. Deformiert man die Sauerstoffpackung, so muß Raum und Zahl der Plätze, die für andere Atomsorten freistehen, wachsen. Und zwar ist das im Prinzip durch zwei Typen wiedergegeben. Der eine wird dargestellt durch die „offenen Strukturen" von Bragg[5]), wie er sie am Beryll gefunden hat. Der andere liegt nach der Bestimmung von G. Menzer[6]) am Granat vor, bei dem die Freiräume keine Verbindungen miteinander haben.

Die in jeder dichtesten Packung vorhandenen Lücken werden nun von den übrigen Bausteinen eines Alumosilikats besetzt. In erster Linie also von Aluminium und Silicium, von denen nach der Größe ihrer Wirkungsbereiche zu erwarten ist, daß sie rein geometrisch sehr leicht die nötigen Freiräume zur Verfügung haben.

Tabelle der Wirkungsbereiche (nach V. M. Goldschmidt).

Al^{+++} = 0,57 Å	Li^{+} = 0,78 Å	Mg^{++} = 0,78 Å
Si^{++++} = 0,45	Na = 0,98	Ca = 1,06
O^{--} = 1,32	K = 1,33	Sr = 1,27
F^{--} = 1,33	Rb = 1,43	Ba = 1,43
S^{--} = 1,74	Cs = 1,65	

Dank der geringen Größe des Aluminiums und des Siliciums im Verein mit einer hohen Ladung gehen von diesen beiden Gitterkomponenten sehr starke Polarisationswirkungen aus, vom Silicium naturgemäß noch stärker als vom Aluminium. Da sie von den stark polarisierbaren Sauerstoffatomen umgeben

[1]) C. Gottfried, Z. f. Krist. **65**, 100 (1927).
[2]) F. Gossner, Zentralbl. f. Min., Abt. A, 1927, S. 150.
[3]) F. Rinne, Zentralbl. f. Min. 1919, S. 129.
[4]) E. Schiebold, l. c.
[5]) W. L. Bragg, l. c.
[6]) G. Menzer, Z. f. Krist. **69**, 300, 1928.

sind, tritt eine größere Annäherung ein, als nach der Größe der Ionenradien zu erwarten wäre. Demzufolge ist Neigung zur Bildung eines Komplexes SiO_4 vielfach gefunden worden, auch das Aluminium zeichnet sich durch Koordination von sechs Sauerstoffatomen aus, wie beim Granat zu erkennen ist. Allerdings sind die Anordnungen der Sauerstoffatome um das Aluminium nicht so stabil wie in dem Komplex SiO_4 um das Silicium.

W. L. Bragg[1]) findet auch in einigen, wohl allerdings noch nicht vollständig bestimmten Strukturen eine Koordination von vier Sauerstoffatomen um das Aluminium.

Wir müssen also innerhalb der Sauerstoffanordnung zwei Gruppen, SiO_4 und AlO_6 bzw. AlO_4, annehmen, die in der Hauptsache den Zusammenhalt der Packungen bedingen. Das wesentliche Gerüst der Alumosilikate besteht dann aus einer Sauerstoffpackung mit einer solchen gesetzmäßigen Einlagerung der Silicium- und Aluminiumatome, daß Gruppen wie SiO_4 und AlO_6 erkennbar sind. Außerdem zeigen die vorhandenen Freiräume gesetzmäßige Verteilung.

In diese Lücken müssen die übrigen Baugruppen eingelagert werden. Schon rein nach ihrer Größe, soweit es sich um die häufigsten Vertreter Natrium, Kalium und Calcium handelt, ist eine andere Wirkung zu erwarten. Sie werden es vornehmlich sein, welche die Deformation der dichtesten Packung herbeiführen, die nach den optischen Beobachtungen[2]) angenommen werden muß.

Schon hierbei ergibt sich, daß wir zwei Gruppen der am Aufbau eines Alumosilikats beteiligten Atome zu unterscheiden haben. Einmal die ein- und zweiwertigen, andererseits die drei- und vierwertigen. Innerhalb jeder Gruppe sind die Wirkungen der einzelnen Ionenarten prinzipiell gleich. Die ein- und zweiwertigen rufen die Verzerrungen der Sauerstoffpackungen hervor. Die drei- und vierwertigen dagegen sind, da von ihnen der Zusammenhalt der Packung bedingt ist, bestrebt, die störende Wirkung der anderen Gruppe zu kompensieren.

Wie weit in dem für die Alumosilikate besonders wichtigen Falle Aluminium und Silicium die ähnliche Wirkung geht, zeigen die Untersuchungen von W. H. Taylor[3]) über Sillimanit und Mullit.

Diese Anschauungen sind ganz in Übereinstimmung mit den an weniger komplexen Verbindungen bekannten Verhältnissen. Bei R_2CO_3 und RNO_3 beispielsweise wird durch die starke Polarisationswirkung des C^{++++} bzw. N^{+++++} auf die Sauerstoffatome der auch im Raumgitter erkennbare Komplex CO_3 bzw. NO_3 gebildet, auf den dann durch Kontrapolarisation die Na^+, K^+, Mg^{++} und Ca^{++} eine aufspaltende Wirkung ausüben. Dadurch wird entweder Calcit- oder Aragonittypus bedingt[4]).

3. Gegenseitige Ersetzung der Alkalien und des Calciums.

Mischbarkeit von Nephelin und Anorthit.

Nach den Vorstellungen, die über die Wirkungen der ein- und zweiwertigen Ionen in den Alumosilikaten entwickelt worden sind, muß es möglich sein, die schon besprochenen Tatsachen über derartige Verbindungen zur Feststellung von morphotropischen Gesetzmäßigkeiten zu vergleichen.

Da es sich hier um verschieden geladene Ionen handelt, ist nicht nur deren Größe (siehe Tabelle der Wirkungsbereiche) zu berücksichtigen, sondern auch ihre

[1]) W. L. Bragg, Vortrag auf der Tagung der Faraday Society, London 1929; s. Ber. Z. f. Krist.

[2]) W. L. Bragg, l. c.

[3]) W. H. Taylor, Z. f. Krist. **68**, 503 (1928).

[4]) Siehe dazu V. M. Goldschmidt, Geochem. Verteilungsgesetze, Heft 8.

Ladung. Die Größe des scheinbaren Radius ist zwar eine Funktion des Ladungszustands, aber beim Vergleich zweier annähernd gleich großer Ionen, wie Natrium und Calcium, muß von der größeren Ladung eine beträchtlich stärkere Wirkung entsprechend dem Coulombschen Gesetz erwartet werden. Die höher geladene Baugruppe wirkt stärker polarisierend und wird infolgedessen entweder selbst Anlaß zu Komplexbildung geben, oder in der Nachbarschaft vorhandene Komplexe in ihrem Zusammenhang schwächen und dadurch die Symmetrie des Gesamtgitters beeinflussen.

Diese Überlegungen stehen im Einklang damit, daß beim Anorthit die Verdrängung der Sauerstoffionen aus der dichtesten Packung eine wesentlich stärkere ist als beim Nephelin, so daß die Erniedrigung zur triklinen Symmetrie resultiert. Die ziemlich weitgehende Aufnahme von Calcium in das Nephelingitter würde dann so aufzufassen sein, daß durch die Natriumionen die Grenze der Verzerrung nicht erreicht ist, sondern daß es trotz der stärkeren Wirkung der Calciumionen noch möglich ist, einen Teil der Na^+ durch Ca^{++} zu ersetzen.

Daß wirklich mit dem Einbau des Natriumions die Grenze des für die Sauerstoffpackung Erträglichen noch nicht erreicht ist, wird auch durch die Verbindung $LiAlSiO_4$ bewiesen, denn trotz der stärkeren Polarisation, die von dem kleineren Lithium ausgehen muß, ist sie als Eukryptit dem Nephelin in morphologischer und optischer Hinsicht ähnlich. Das schon erwähnte Verhalten (siehe S. 7), daß die Synthese der hexagonalen Kristalle nicht genügend einwandfrei gelungen ist, könnte dahin gedeutet werden, daß man sich sehr in der Nähe der Grenze der Beständigkeit des Nephelingitters befindet. Eine Variation thermodynamischer Faktoren bei der Darstellung wird dann sehr leicht eine Änderung des Raumgitters mit sich bringen.

Bei den allgemeinen Betrachtungen über Verbindungen wie die Alumosilikate ist dargelegt worden, daß ein neuer Effekt eintreten muß, sobald eine der anderen Atomsorten den Gitterträger an Größe erreicht bzw. überschreitet. In dem jetzt vorliegenden Falle ist O^{--} mit 1,32 Å der Gitterträger. Das Kalium ist fast genau so groß, es überrascht daher nicht, daß der Einbau noch möglich ist. Dagegen für Rubidium, das den Radius von 1,43 hat, sind Schwierigkeiten vorauszusehen. Es ist nun gelungen, die bisher unbekannte Verbindung $RbAlSiO_4$ darzustellen. Sie ist zweifelsohne nicht mehr hexagonal, sondern erinnert in ihrer Ausbildung sehr stark an die von Dubois und Bowen (siehe S. 7) festgestellte α-Modifikation des $KAlSiO_4$. Charakteristisch für beide Kristallarten sind die pseudohexagonalen, aragonitähnlichen Drillinge.

Auch die natürlichen Vorkommen von Kaliophilit sprechen dafür, daß mit dem Einbau von Kalium die Beständigkeitsgrenze des hexagonalen Raumgitters erreicht ist. Es liegen zwar noch keine Untersuchungen über die Mischbarkeit von Kaliophilit mit Anorthit vor, aber nach den allerdings nicht sehr zahlreichen Analysen natürlicher Kaliophilite ist der Kalkgehalt zum mindesten wesentlich geringer als beim Nephelin, obwohl beide unter durchaus gleichen Bedingungen, z. B. am Monte Somma, entstanden sind. Vielleicht sind die Kaliophilite sogar ganz kalkfrei und der festgestellte Gehalt stammt von Verunreinigungen. Alle Beschreibungen geben an, daß die Kristalle von einer Schicht von Carbonat oder ähnlichem überzogen seien[1]). Demnach würde beim Kaliophilit nicht in dem Grade wie beim Nephelin die Möglichkeit eines teilweisen Einbaues von Calcium bestehen, weil durch das große Kaliumion die Sauerstoffpackung schon zu weit beansprucht ist.

Bei dem Molekül $KAlSiO_4$ ist weiterhin bemerkenswert, daß die bei höherer Temperatur stabile Modifikation eine niedrigere Symmetrie, nämlich rhombische,

[1]) O. Mügge, Z. f. Krist. **65**, 380 (1927).

besitzt als die gewöhnliche hexagonale Kristallart. Während sich ziemlich allgemein bei höherer Temperatur der höhersymmetrische Zustand einstellt, hat hier diese Regel keine Gültigkeit. Es liegt nahe, die Verhältnisse zu erklären, ähnlich wie es sich beim Nephelin ergeben hat, bei dem ja die erhaltene trikline Phase in Wahrheit nicht bei höherer Temperatur stabil ist. Nachdem aber feststeht, daß $RbAlSiO_4$ in einer dem α-$KAlSiO_4$ ähnlichen niedrigsymmetrischen Art kristallisiert, ist dies nicht mehr wahrscheinlich, wenn wir von den von V. M. Goldschmidt[1]) gezeigten Beziehungen zwischen Polymorphie und Morphotropie ausgehen. Danach ist Polymorphie als eine Selbstmorphotropie aufzufassen, bedingt durch den Einfluß der thermodynamischen Faktoren auf die Eigenschaften und die Wechselwirkung der Kristallbausteine. Nachdem wir durch morphotrope Substitution des Kaliums durch Rubidium ein rhombisches Gitter erhalten, ist es dann durchaus entsprechend, wenn bei der Selbstmorphotropie des $KAlSiO_4$ ein nahe verwandtes Gitter entsteht. Der Einfluß der thermodynamischen Faktoren würde dann darin zu suchen sein, daß bei höherer Temperatur der scheinbare Ionenradius des Kaliums über den des Sauerstoffs hinausgeht, wie es bei gewöhnlicher Temperatur bei dem des Rubidiums der Fall ist.

Für $NaAlSiO_4$ sind diese Betrachtungen nicht anwendbar, denn dann müßte bei den Homologen des Natriums, also Kalium und Rubidium, eine Andeutung für das kubische Gitter des α-Carnegieits zu finden sein. Bisher bestehen aber keine Anzeichen dafür. Es ist ja auch denkbar, daß bei so kompliziertem Zusammenwirken einer großen Anzahl von Kristallbausteinen ein singulärer Fall auftritt, der nicht von verschiedenen Seiten aus verwirklicht werden kann.

4. Austausch von $2\,Na^+$ gegen $1\,Ca^{++}$ bzw. $1\,Ca^{++}$ gegen $2\,Na^+$.

Bei der besprochenen Gruppe von Alumosilikaten liegt Isomorphie einer Calcium- und Natriumverbindung vor. Es ist schon besprochen worden (S. 2), wie ungewöhnlich diese Verwandtschaft der beiden Raumgitter ist. Beim Nephelin, $Na_2Al_2Si_2O_8$, und Anorthit, $CaAl_2Si_2O_8$, tritt eine wenigstens teilweise isomorphe Vertretung von $2\,Na^+$ durch $1\,Ca^{++}$ auf.

Soweit es sich nur um die Ersetzung von $1\,Na^+$ gegen $1\,Ca^{++}$ handelt, geben die von der Kristallchemie entwickelten Gesetzmäßigkeiten eine befriedigende Erklärung für die geometrischen Verhältnisse in der annähernden Gleichheit der scheinbaren Ionenradien. Diese Beziehungen sind bei komplizierten Silikaten nicht ungewöhnlich. Es sei nur an die Mischkristallbildung in der Reihe der Plagioklase erinnert. Auch die von G. Menzer[2]) gefundene Wiederkehr der Granatstruktur im Kryolithionit, $Na_3Al_2Li_3F_{12}$, gehört zu der gleichen Erscheinung, denn nach seinen Bestimmungen nehmen dabei die Na^+ die Plätze ein, die beim $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ den Ca^{++} zukommen[3]).

[1]) V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze, Heft 7 und 8, l. c.
[2]) G. Menzer, Fortschr. d. Miner. **12**, 58 (1927).
[3]) Die auch von Menzer besprochenen Beziehungen des Kryolithionits zum Kryolith, Na_3AlF_6, geben die Möglichkeit, die eben im Falle des $KAlSiO_4$ und $RbAlSiO_4$ benutzten Beziehungen nochmals anzuwenden. Es liegt nahe, an eine Verwandtschaft des kubischen Kryoliths mit dem Kryolithionit zu glauben. Die notwendige Folge ist dann, daß zumindest die kubische Modifikation des Kryoliths Beziehungen zur Granatstruktur aufweist. Nachdem aber der Ammoniumkryolith, $(NH_4)_3AlF_6$, bekannt ist und seine Struktur von L. Pauling (Journ. Amer. Chem. Soc. 1924) als zum K_2PtCl_6-Typus gehörig bestimmt ist, muß eine Verwandtschaft des Kryoliths mit dem Granat als unwahrscheinlich gelten. Nach den oben gegebenen Betrachtungen ist vielmehr zu erwarten, daß die kubische Modifikation des Kryoliths ebenfalls zum K_2PtCl_6-Typus gehört. — Nach einer freundlichen Mitteilung von W. Skaliks ist es ihm auch gelungen, durch Röntgenaufnahmen bei Temperaturen oberhalb des Umwandlungspunktes für den α-Kryolith eine dem K_2PtCl_6 sehr ähnliche Struktur recht wahrscheinlich zu machen.

Den hier angeführten Beispielen ist gemeinsam, daß die bei der Ersetzung eines einwertigen Ions durch ein zweiwertiges entstehende Differenz der Valenzen auf Kosten anderer Gitterkomponenten ausgeglichen wird. Beim Kryolithionit tritt an Stelle des Sauerstoffs das Fluor und gleichzeitig Lithium für Silicium. Bei Anorthit und Albit sind nicht so umfangreiche Substitutionen nötig, es genügt, daß gleichzeitig mit einem Natrium und einem Calcium auch ein Silicium und ein Aluminium ausgetauscht werden. Es resultieren dann zwei sehr nahe verwandte Gitter, wie die vollständige Mischbarkeit beweist. Besonders an der Existenz von Paaren, wie Na Si—Ca Al, die zur Erklärung der Isomorphiebeziehungen der Feldspäte benutzt werden, wird deutlich, daß es die drei- und vierwertigen Komponenten innerhalb der Sauerstoffpackungen sind, die in erster Linie geeignet erscheinen, die Ungleichheit beim Einbau von ein- oder zweiwertigen Ionen zu kompensieren. Dies stimmt vollkommen überein mit den entwickelten Anschauungen über den Bau der Alumosilikate, wobei den drei- und vierwertigen Ionen eine den ein- und zweiwertigen in gewissem Sinne entgegengesetzte Wirkung zugeschrieben worden war.

Wenn nun bei diesen Verbindungen der gegenseitige Ersatz ein- und zweiwertiger Komponenten ohne direkt erkennbare Mitwirkung höherwertiger Ionen besprochen werden muß, dann sind die verschiedenen Faktoren, die einer morphotropischen Gesetzmäßigkeit zugrunde liegen (siehe S. 4), getrennt zu untersuchen.

Handelt es sich um die Ersetzung $2\,Na^{+}$ gegen $1\,Ca^{++}$, wie bei den Nephelin-Anorthitmischkristallen, so ist es geometrisch durchaus denkbar, daß nur die Hälfte der Plätze der Natriumionen besetzt wird. Dagegen muß von den Veränderungen der physikalischen Faktoren, in erster Linie der andersartigen Ladungsverteilung, erwartet werden, daß sie innerhalb ziemlich enger Grenzen bleiben. Dies wird zu erreichen sein, wenn der Ersatz nur teilweise vonstatten geht, also nur eine beschränkte Mischbarkeit vorliegt, wie es bei Nephelin und Anorthit tatsächlich der Fall ist.

Die Lage des noch möglichen Grenzzustandes wird natürlich sehr stark abhängig sein von dem gesamten Aufbau des Restgitters. Je größer der Rest ist, desto leichter wird der Ausgleich sein. Es läge also eine Art von „Massenisomorphismus“ vor. Man beachte aber den Unterschied dieser Art von Massenisomorphismus gegenüber dem älteren Penfieldschen Begriff.

Bei dem umgekehrten Vorgang, wenn wir von einer Verbindung mit einem Calcium ausgehen und dieses durch zwei Natrium ersetzen, ist von vornherein rein geometrisch zu fordern, daß genügend Plätze von dem erforderlichen Volumen frei sind. Auf die Silikate übertragen heißt das, daß die Sauerstoffpackung genügend weit auseinandergedrängt und an der entsprechenden Stelle unbesetzt sein muß. Dann wird der Einbau der doppelten Anzahl Atome möglich sein. Für die physikalischen Faktoren, speziell die Polarisationseigenschaften, sind prinzipiell die gleichen Überlegungen wie bei der ersten Art des Austausches anzustellen. Für den besonderen Fall innerhalb der Sauerstoffpackung ist aber gezeigt worden, daß eine Symmetrieänderung vor allem bei einer Verstärkung der Deformationswirkung der zweiwertigen Baugruppe zu erwarten ist. Bei einer Aufteilung in zwei einwertige vom gleichen Wirkungsbereich und Typus ist aber eher eine Abschwächung vorauszusehen. Wir können daher das Hauptgewicht auf die oben formulierte geometrische Bedingung legen.

Innerhalb einer Gitterpackung wird der freie Raum in Wirklichkeit beträchtlich größer sein, als es sich nach den vereinfachten Annahmen starrer Wirkungsbereiche ergibt. Diese sind nur Idealisierungen, an deren Stelle in Wahrheit Berechnungen über Kraftfelder treten müßten. Sicher können daher unter besonderen Umständen noch Bausteine zwischen die Gitterpunkte gezwängt werden und sich

dort in gittergeometrisch nicht ausgezeichneten Lagen befinden („Vagabundieren"). Damit ist auch gezeigt, daß das Freibleiben von Lücken nichts Ungewöhnliches an sich hat.

Ergebnisse F. M. Jaegers[1]) bei seinen Untersuchungen über Nosean, Hauyn und künstliche Ultramarine sprechen ebenfalls für die Berechtigung derartiger Annahmen. Jaeger sieht sich ja sogar zu dem Schluß gezwungen, daß das Natrium und auch andere Ionen zum Teil wenigstens im Raumgitter nicht streng lokalisiert werden können, sondern statistisch in die vorhandenen Freiräume eingelagert sind.

Bei der Aufnahme von Anorthit in Nephelin handelt es sich also um eine nur teilweise Besetzung der dem Natrium zukommenden Plätze. Die begrenzte Mischbarkeit gibt an, daß dieses Freibleiben von Natriumplätzen und die Besetzung anderer durch Calcium nur bis zu einer Grenze möglich ist.

5. Ersetzung von Aluminium durch seltene Erdmetalle. Die Bedeutung der Gitteraufweitung für die Erhaltung der Struktur und das Mischbarkeitsproblem.

Die hier gebrachten Betrachtungen über morphotropische Gesetzmäßigkeiten bei Alumosilikaten geben die Möglichkeit, ihre Richtigkeit durch Variationen derjenigen Bausteine zu prüfen, die nach diesen Überlegungen bestrebt sind, der Wirkung des eingebauten Natriums bzw. Calciums entgegenzustehen, die also geeignet sind, die formulierten Bedingungen für die besprochenen ungewöhnlichen Substitutionen zu ermöglichen. Es müssen die Zentralatome der Komplexe, die innerhalb der Sauerstoffpackung bestehen, durch ihre homologen Elemente ersetzt werden.

Bei Alumosilikaten liegen zwei derartige Gruppen vor, AlO_6 bzw. AlO_4 und SiO_4. AlO_6 besitzt einen wesentlich schwächeren Zusammenhalt als SiO_4. Es ist daher anzunehmen, daß Änderungen der Deformationswirkungen der ein- und zweiwertigen Ionen zuerst bei einer Substitution der dreiwertigen Baugruppe zu erkennen sein werden. Wenn eine starke Einwirkung auf die Gruppe SiO_4 vorliegt, dann ist eine gänzlich veränderte Struktur zu erwarten. Beim $ZrSiO_4$ ist dies der Fall, dort ist der Komplex SiO_4 durch die Kontrapolarisation des Zr^{++++} aufgespalten[2]).

Die für diese Betrachtungen nötigen Tatsachen stehen nicht ohne weiteres zur Verfügung, da die direkten Homologen des Aluminiums im periodischen System, außer Bor also Scandium, Yttrium, Lanthan, die seltenen Erden, Gallium, Indium und Tallium, sich durch sehr große Seltenheit auszeichnen. Daher sind weder entsprechende Naturvorkommen noch synthetische Versuche bekannt. Zwar spielen bei den Naturvorkommen der hierher gehörenden Elemente Silikate eine nicht unbeträchtliche Rolle[3]), aber sie haben meist so komplizierte Zusammensetzung, daß es schwer ist, aus ihnen genaue Schlüsse zu ziehen.

Aus dem in der Einleitung erwähnten Umstand war es indessen möglich, die nötigen Untersuchungen an Silikaten der seltenen Erden unter Einschluß von Scandium vorzunehmen.

Über die Unterschiede im kristallchemischen Verhalten des Aluminiums und der seltenen Erden liegen eine ganze Reihe von Arbeiten vor[4]), da dieses Problem

[1]) F. M. Jaeger, Proc. Kon. Akad. Amsterdam. 1928.

[2]) Siehe P. P. Ewald und C. Hermann, Strukturbericht 1913—1926. Z. f. Krist. **70**, 908; dazu auch V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze, Heft 7.

[3]) Siehe z. B. die Zusammenstellung bei C. von Hevesy, Die seltenen Erden vom Standpunkt des Atombaues. Berlin 1927. Dölter, Handb. d. Mineralchemie III, 2.

[4]) Wyrouboff, Bull. Soc. Franc. Miner. **28**, 200 (1905); Cosa, Mem. R. Acad. Lincei **5**, 7 (1880).

bei der Diskussion über die Wertigkeit der seltenen Erdmetalle eine große Rolle gespielt hat.

Lange Zeit wurden diese Elemente als zweiwertig betrachtet. Von dieser Annahme wich Mendelejeff vollkommen ab, indem er diese Elemente in die dritte Gruppe seines periodischen Systems einreihte. Ihre Dreiwertigkeit wurde durch zahlreiche Molekulargewichtsbestimmungen (Muthmann, Brauner, Matignon und Biltz) und Leitfähigkeitsmessungen (Ley, Muthmann, Jones) außer Zweifel gestellt[1]).

Als Folgerung davon wurde verschiedentlich angenommen, daß die seltenen Erden die dreiwertigen Elemente Aluminium, Eisen usw. isomorph ersetzen können. Diese Meinung wird gestützt durch die Annahme von Engström[2]), daß die kristallographisch sehr nahe verwandten Mineralien Epidot und Orthit sich nur darin unterscheiden, daß das Aluminium und das Ferrieisen des Epidots im Orthit durch seltene Erden ersetzt sind. Durch Bodmann[3]) wurde dann auch die Isomorphie des Wismutnitrats und -sulfats mit entsprechenden Salzen der seltenen Erden bekannt.

Trotz der feststehenden Tatsache der Dreiwertigkeit der seltenen Erden sind die kristallchemischen Tatsachen keineswegs so, daß man an eine Isomorphie des Aluminiums mit den übrigen dreiwertigen Elementen ohne weiteres glauben könnte. Auch die Untersuchungen über die Kristallstruktur der Sesquioxyde[4]) beweisen, daß die Beziehungen auf keinen Fall sehr eng sind. Nach den neueren atomtheoretischen Anschauungen sind diese Abweichungen verständlich, weil Aluminium und die seltenen Erden verschiedenen Ionentypen zugehören.

Die bisher bekannten Tatsachen lassen viel eher auf eine isomorphe Vertretung von Elementen der Erdalkalien und des Bleies durch seltene Erden schließen. Diese Tatsache ist mit der Dreiwertigkeit dieser Elemente schwer zu vereinbaren, aber nach den eingehenden Untersuchungen von Zambonini[5]) an Apatiten und an einfachen Halogeniden und ebenso von Th. Vogt[6]) an CaF_2—YF_3 zweifelsfrei erwiesen.

Gallium und auch Indium dagegen nähern sich in ihrem kristallchemischen Verhalten schon eher dem Aluminium, so z. B. durch die Bildung von Alaunen und die Mischbarkeit der Oxyde. Eine Untersuchung derartiger Silikate wäre daher sehr erwünscht. Bei dem außerordentlich hohen Preis dieser beiden Stoffe besteht aber leider wenig Aussicht dafür.

In der Literatur sind Angaben über einzelne Synthesen von Silikaten zu finden, bei denen Fe_2O_3 an Stelle von Al_2O_3 tritt, so z. B. der Eisenleucit, $K_2Fe_2Si_2O_6$, und ein Eisenfeldspat, $KFeSi_3O_8$[7]). Eisen gehört aber wieder einem ganz anderen Ionentyp an als Aluminium, und es ist zu erwarten, daß beträchtlich größere Abweichungen bestehen als zwischen Aluminium und den seltenen Erden. Daher wurde diese Gruppe nicht weiter berücksichtigt. Außerdem spielt bei den zur Darstellung nötigen Temperaturen die Dissoziation des Fe_2O_3 zu Fe_3O_4 schon eine gewisse Rolle, so daß auch dadurch Schwierigkeiten auftreten können.

Die ausgeführten Synthesen zeigen nun, daß im Gitter des Nephelins eine Substitution des Aluminiums durch seltene Erdmetalle unter Erhaltung des Typus möglich ist. Eine Isomorphie im engeren Sinne liegt aber zwischen dem Nephelin und diesen Silikaten nicht vor. Trotzdem besteht immerhin so große Ähnlichkeit,

---

[1]) Siehe Besprechung bei F. Zambonini, Z. f. Krist. **58**, 226 (1923).
[2]) Engström, Dissertation Upsala, 1877.
[3]) Bodmann, Z. f. anorg. Chem. **27**, 254 (1901).
[4]) V. M. Goldschmidt, l. c.
[5]) F. Zambonini, Z. f. Krist. **58**, 226 (1923).
[6]) Th. Vogt, Neues Jahrb. d. Min. **2**, 9 (1914).
[7]) F. Hautefeuille, C. r. **107**, 1150 (1888); A. Duboin, C. r. **185**, 416 (1927).

daß die Gleichheit des Typus angenommen werden kann. Die Einzelheiten werden in Teil B besprochen. Die Reihe solcher „Nepheline" mit seltenen Erden ist so vollständig wie möglich dargestellt worden, vom Yttrium über Lanthan bis zum Erbium, wenn man die Elemente nach der Ordnungszahl zählt[1]).

Beim Anorthit dagegen zeigt sich, daß ein entsprechendes triklines Gitter bei den Verbindungen der seltenen Erden nicht existiert. Dies ist wieder nachgewiesen für die Elemente Yttrium bis Erbium. Beim Scandium, von dem in Anbetracht der Kostbarkeit des zur Verfügung stehenden sehr reinen Präparats nur die Verbindung $CaO \cdot Sc_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$ hergestellt wurde, scheint die Grenze der Beständigkeit des Anorthittypus erreicht zu sein. Die unter dem Mikroskop zu beobachtenden Zwillingsbildungen sprechen jedenfalls für das Vorliegen einer dem Anorthit verwandten Kristallart, während bei konoskopischer Betrachtung eine einwandfreie Entscheidung zwischen optisch einachsig positiv und zweiachsig mit kleinem Achsenwinkel nicht zu treffen war.

Wie sich aus der eingehenden optischen und röntgenographischen Untersuchung (siehe Teil B) ergibt, kristallisieren die Analoga des Anorthits mit seltenen Erden an Stelle von Aluminium in einwandfreier Übereinstimmung mit den entsprechenden Natriumverbindungen. Es ist außerdem gelungen, z. B. von $Na_2La_2Si_2O_8$ und $CaLa_2Si_2O_8$ homogene Mischkristalle herzustellen, so daß auch dadurch die enge Verwandtschaft der beiden Körper bewiesen ist.

Damit tritt uns die bei der Aufnahme von Anorthit in Nephelin besprochene Tatsache einer Isomorphie einer Natrium- und einer Calciumverbindung in verschärfter Form entgegen, indem nunmehr beide Verbindungen übereinstimmend kristallisieren und vollständig miteinander mischbar sind. Am deutlichsten erscheint dies beim Lanthan. Hier ruft die Ersetzung von $2\,Na^+$ durch $1\,Ca^{++}$ eine so geringe Veränderung der Dimensionen des Elementarkörpers hervor, daß sie innerhalb der Fehlergrenzen röntgenographischer Messungen liegen kann. Auch bei den anderen Erden ist die Übereinstimmung weitgehend.

Diese Beobachtungen werden verständlich, wenn man die entwickelten Anschauungen über den Bau der Alumosilikate jetzt anwendet. Die Werte für die scheinbaren Ionenradien sind:

Al^{+++}	= 0,57 Å	Pr^{+++}	= 1,16 Å
Sc	= 0,83	Nd	= 1,15
Y	= 1,06	Sm	= 1,13
La	= 1,22	Er	= 1,04

Wir sehen also, daß wir es mit beträchtlich größeren Ionen als das Al^{+++} zu tun haben. Infolgedessen muß bei entsprechenden Silikatverbindungen die Sauerstoffpackung aufgeweitet sein. Die vorhandenen Freiräume sind dadurch erweitert und die Abstände der Schwerpunkte der einzelnen Gitterbausteine vergrößert. Der Polarisationseinfluß der eingelagerten ein- und zweiwertigen Komponenten wird damit entsprechend dem Coulombschen Gesetz herabgesetzt. Daher wird es, wenn die Aufweitung genügend groß ist, zuletzt gleichgültig, ob ein- oder zweiwertige Ionen eingelagert werden. Beide Verbindungen müssen sehr nahe verwandte Gitter besitzen.

Weiterhin wird es bei genügender Abstandsvergrößerung belanglos, ob alle für Einlagerungen zur Verfügung stehenden Plätze besetzt sind oder nicht. Es ergibt sich dann die Möglichkeit eines Austausches rein nach chemischen

[1]) Dabei sind die Elemente nicht berücksichtigt worden, deren Beschaffung zu schwierig ist, wie Europium, Gadolinium usw. und außerdem das Cer, wegen des abweichenden Verhaltens durch das Auftreten in mehreren ausgeprägten Wertigkeitsstufen.

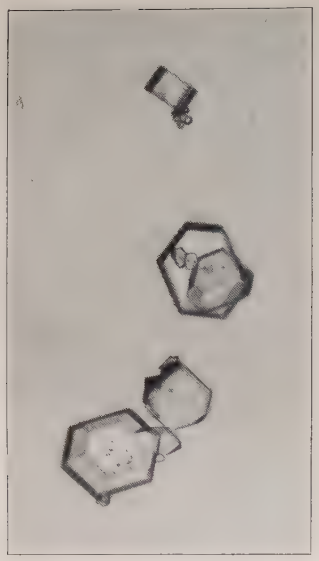

Fig. 3.
$K_2O \cdot La_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$. Vergr. 200.

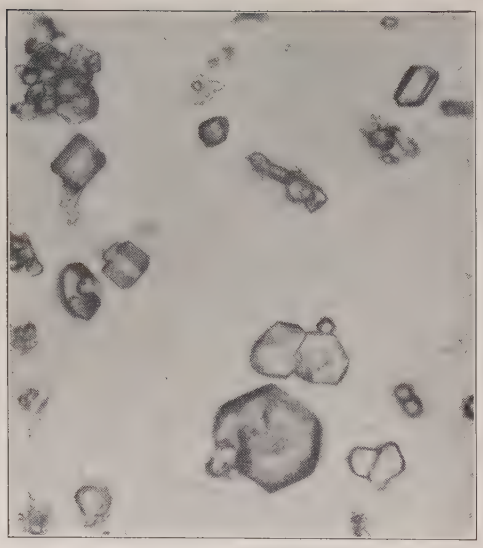

Fig. 4.
$Na_2O \cdot Nd_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$. Vergr. 200.

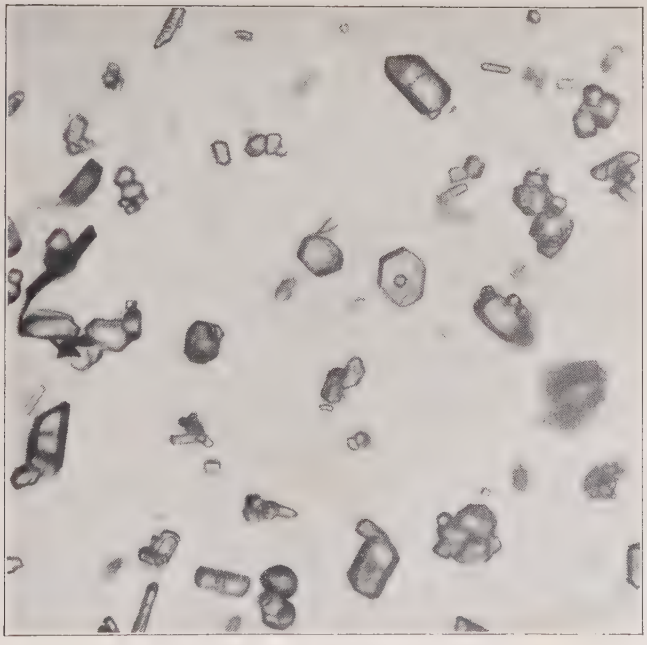

Fig. 5. $Na_2O \cdot Pr_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$. Vergr. 200.

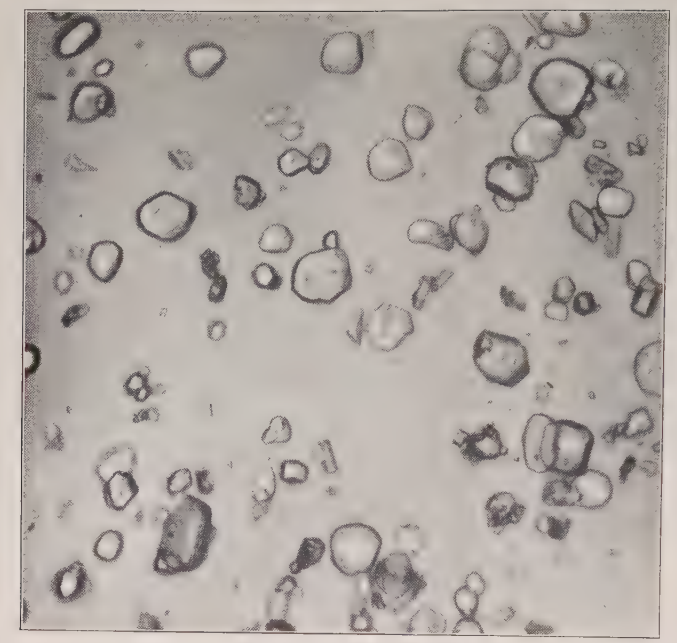

Fig. 6. $Na_2O \cdot La_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$ nach 4 bis 5 Monaten. Vergr. 200.

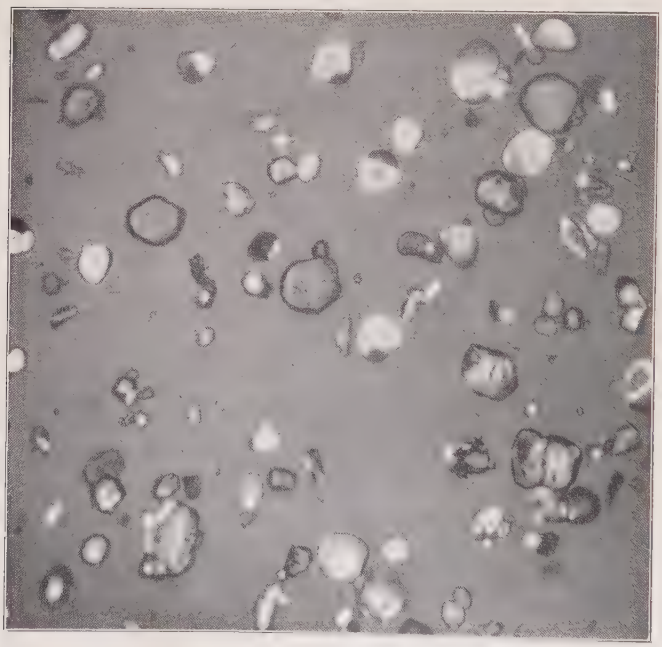

Fig. 7. $Na_2O \cdot La_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$ nach 4 bis 5 Monaten. Nicols +. Vergr. 200.

Valenzen. Das Restgitter ist dann, relativ zur Wirkung der Einlagerung, genügend stabil, um die damit verknüpften Inhomogenitäten zu vertragen.

Infolgedessen ist bei den Silikaten der seltenen Erden, die dem Nephelin und dem Anorthit analog zusammengesetzt sind, nur ein kristallchemischer Typus zu erwarten. Dies steht in bester Übereinstimmung mit den Versuchen, die einwandfrei ergeben haben, daß bei Ersetzung des Aluminiums durch größere dreiwertige Elemente die Widerstandsfähigkeit der Sauerstoffpackung gegen deformierende Einflüsse erhöht wird, sogar so weit, daß röntgenographisch die Identität der Gitter, die 1 Ca^{++} für 2 Na^{+} enthalten, festgestellt werden kann.

Durch Synthese einer großen Anzahl ähnlich gebauter Verbindungen sind diese Ergebnisse nachgeprüft worden. In vollkommener Übereinstimmung mit den Erwartungen wurde festgestellt, daß bei Substitution des Aluminiums durch das größte überhaupt zur Verfügung stehende dreiwertige Element, durch Lanthan, der Einfluß der ein- und zweiwertigen Ionen am meisten herabgesetzt wird. Die Verbindungen $K_2La_2Si_2O_8$, $Na_2La_2Si_2O_8$, $CaLa_2Si_2O_8$ und $Li_2La_2Si_2O_8$ stimmen in ihren Eigenschaften im Gegensatz zu den entsprechenden Aluminiumverbindungen weitgehend überein. Man muß glauben, daß es hier wirklich gelungen ist, Beziehungen zu zeigen, die für die Kenntnis der Silikate von Wichtigkeit sind, und daß sich ein Weg öffnet, auf dem die Rolle des Aluminiums in den Alumosilikaten klargestellt werden kann. Es ergibt sich, von welch großer Bedeutung das Verhältnis der Eigenschaften der ein- und zweiwertigen Bausteine zu denen der dreiwertigen für den Gesamtbau des Kristalls ist.

Die Eigenschaften, die bisher für diese Betrachtungen benutzt worden sind, die Größe der scheinbaren Radien und die Polarisationsverhältnisse sind selbst noch sehr komplexer Natur. Wir müssen daher erwarten, zunächst nur eine ziemlich grobe Darstellung der wirklichen Verhältnisse geben zu können. Demgemäß tritt uns bei den Versuchen, die Reihen der Verbindungen möglichst vollständig darzustellen, eine Tatsache entgegen, die nicht ohne weiteres zu erklären ist. Es gelingt nicht, die Verbindungen $KYSiO_4$ und $KErSiO_4$ darzustellen. Alle Versuche nach den verschiedensten Methoden liefern heterogene Gemenge abweichender Zusammensetzung, während die Natrium- und Calciumverbindungen die erwarteten Eigenschaften haben. Daß es sich dabei gerade um die Elemente Yttrium und Erbium handelt, weist darauf hin, daß es Unterschiede im Feinbau der Ionen sind, die dieses Verhalten bedingen. Dieses geht durchaus parallel der Anreicherung des Yttriums in den Naturvorkommen gemeinsam mit den übrigen Elementen der Yttergruppe, also außer Yttrium Erbium, Ytterbium, Holmium usw., und der damit zum Ausdruck kommenden Unterscheidung von Lanthan, Praseodym und Neodym. Bei einer Systematik der seltenen Erden vom Standpunkt des Atombaues ist dieses Verhalten wiederzufinden und zu begründen[1]).

Es muß betont werden, daß es vorläufig unmöglich ist, Aussagen zu machen, die für alle Alumosilikate Gültigkeit haben. Es wird immer nötig sein, so wie hier durchgeführt, für jede eng zusammengehörende Gruppe die einzelnen Faktoren zu untersuchen und in ihrer gegenseitigen Wirksamkeit zu prüfen.

6. Zusammenfassung der allgemeinen Ergebnisse. Beziehungen der Silikate der seltenen Erden zu den Zeolithen.

Als wesentliches theoretisches Ergebnis in der vorliegenden Arbeit ist festzustellen, daß es gelungen ist, die Aufnahme von Anorthit in das Nephelingitter zu deuten. Es handelt sich dabei um einen morphotropischen Effekt, der abhängig

[1]) G. von Hevesy, l. c.; siehe auch F. Zambonini, l. c.

ist von der Größe des Wirkungsbereichs des Aluminiums. Klargelegt wurden diese Beziehungen durch Überlegungen über die Bedeutung der dreiwertigen Baugruppe für den Gitteraufbau. Es gelang, hierfür die experimentelle Bestätigung an bisher unbekannten Silikaten der seltenen Erden zu finden.

Mit der Feststellung der bei diesen Körpern möglichen Ersetzung von Natrium und Calcium nach Valenzverhältnissen liegt es nahe, auf die schon angedeutete Ähnlichkeit (s. S. 7) mit dem Verhalten der Zeolithe nochmals hinzuweisen. Wenn auch die strukturellen Bedingungen für die Reaktionen dieser Kristalle, speziell für den Basenaustausch, bisher nicht bekannt sind, so ist es doch einigermaßen wahrscheinlich, daß dabei eine Gitteraufweitung im Verein mit einer relativen Verfestigung des Restgitters gegenüber den eingelagerten ein- und zweiwertigen Gruppen eine ähnliche Rolle spielt, wie es bei den Alumosilikaten und den ihnen entsprechenden Silikaten der seltenen Erden hier gezeigt worden ist.

Diese Probleme gehen über den Rahmen der vorliegenden Arbeit hinaus. Daher muß es späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, darauf einzugehen.

B. Spezielle Synthesen.

1. Ausführung der Versuche und optische Bestimmungen.

Zur Darstellung der dem Nephelin analogen Verbindungen mit seltenen Erden an Stelle von Aluminium wurden die beim Nephelin selbst angewandten synthetischen Methoden auf diese Verbindungen übertragen. Die älteren davon, wie sie von C. Dölter und W. Eitel besprochen werden, kommen hierfür nicht weiter in Betracht. Wichtig sind für uns die in den neueren Arbeiten von N. L. Bowen[1]) und W. Eitel[2]) angewandten Arbeitsweisen.

Als Ausgangsmaterialien wurden benutzt: Reinstes Natriumcarbonat, kalziniert, von E. Merck, Darmstadt; reinstes Aluminiumoxyd (aus Ammoniakalaun), von C. A. F. Kahlbaum, Adlershof; Siliciumdioxyd als feinst gemahlener Quarzsand.

Die Kieselsäure enthielt noch 0,05 % Fe_2O_3. Um diese letzten Verunreinigungen zu entfernen, wurde der Quarzsand mit Salzsäure ausgekocht und erst nach gründlichem Auswaschen und Trocknen verwendet.

Die Oxyde der seltenen Erdmetalle lagen als Oxydhydrate vor, aus denen durch Glühen sehr leicht die Oxyde zu erhalten sind. Die einzelnen zur Verfügung stehenden Präparate waren von der durch die heutigen Trennungsmethoden erreichten außerordentlichen Reinheit. Es handelt sich um vollkommen spektralreine Präparate. Das Praseodym- und das Neodymoxyd beispielsweise waren vollkommen frei von Cer und Lanthan. Im Laufe der schon erwähnten Arbeiten über diese Oxyde als Glasbildner wurde die Reinheit durch spektroskopische Messungen nochmals geprüft. Beim Lanthanoxyd ist, zwar weniger zuverlässig, die Freiheit von anderen seltenen Erden auch an der rein weißen Farbe zu erkennen.

Die berechneten Mengen der Oxyde bzw. Carbonate wurden in Platingefäßen im elektrischen Widerstandsofen bei langsam steigender Temperatur längere Zeit erhitzt, um möglichst schon in festem Zustand die Reaktion zwischen den einzelnen Komponenten vonstatten gehen zu lassen. Der Prozeß wurde immer wieder unterbrochen, um durch Pulvern und Sieben für gleichmäßiges Gemenge zu sorgen. Bei etwa 1200° wurde das zusammengesinterte Produkt dann längere Zeit gehalten, bis unter dem Mikroskop eine Homogenisierung zu erkennen war. Das so erhaltene Pulver wurde zur besseren Kristallisation 24 bis 50 Stunden bei 1300° mit Zusatz

[1]) N. L. Bowen, l. c.
[2]) W. Eitel, Die Synthese der Feldspatvertreter; Preisschrift. Leipzig 1925.

geringerer Mengen von Natriumwolframat bzw. Natriumvanadinat als Mineralisator behandelt. Bei der Herstellung der kalium- bzw. lithiumhaltigen Verbindungen muß man natürlich auch die entsprechenden Wolframate oder Vanadinate anwenden. Es ergaben sich in allen Fällen sehr gut kristallisierte homogene Produkte, die einwandfreie Untersuchungen zuließen.

Die erhaltenen Kristalle sind von deutlich hexagonaler Symmetrie, wie an der in Fig. 3 wiedergegebenen Mikrophotographie[1]) von $K_2O \cdot La_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$ zu erkennen ist. Fig. 4 zeigt $Na_2O \cdot Nd_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$ und Fig. 5 $Na_2O \cdot Pr_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$. Der Habitus ist durch das Vorherrschen von Prisma und Basis beherrscht, also ähnlich wie bei entsprechend dargestellten Nephelinen, bei denen nur $\{0001\}$ und $\{10\bar{1}0\}$ bekannt sind. Die hier dargestellten Kristalle stellen allerdings zum Teil flächenreichere Typen dar, ähnlich etwa dem Davyn, wie auf Fig. 3 sehr gut zu erkennen ist. Die einseitige Ausbildung der Endflächen der prismatischen Kristalle, die auf Fig. 5 deutlich sichtbar ist, deutet auf Hemimorphismus hin. Der optische Charakter ist, wie beim Nephelin, einachsig, negativ. Die Werte für Brechung und Doppelbrechung sind aber bedeutend höher (siehe Tabelle S. 21).

Es wurde festgestellt, daß die Kristallisationsfähigkeit dieser Verbindungen erheblich größer ist als die des gewöhnlichen Nephelins. Infolgedessen sind die erhaltenen Kristalle viel besser ausgebildet. In den chemischen Eigenschaften entsprechen sie dem Nephelin. Sie sind, wie dieser, durch Salzsäure sehr leicht zersetzlich.

Wie schon im allgemeinen Teil besprochen, ist zu erwarten, daß die Beziehungen zwischen der Nephelingruppe und diesen Kristallarten nicht sehr eng sind. Eine Untersuchung darüber, ob diese beiden Gruppen fähig sind, Mischkristalle miteinander zu bilden, gibt die Möglichkeit, ihr Verhältnis zueinander zu prüfen. Die Ergebnisse bestätigen die Annahme, denn beispielsweise $NaAlSiO_4$ und $NaNdSiO_4$ ebenso wie $KAlSiO_4$ und $KNdSiO_4$ kristallisieren getrennt nebeneinander. Nach den optischen Daten scheint auch eine teilweise Aufnahme nicht stattzufinden.

Als weitere Arbeitsweise kam die von W. Gürtler[2]) angegebene Methode zur Darstellung kristallisierter Silikate mit Hilfe von Alkali-Metaboratschmelzen in Anwendung. Die Verbindung $K_2Nd_2Si_2O_8$ beispielsweise wurde nach dieser wie nach der zuerst beschriebenen Art in vollkommen übereinstimmender Ausbildung erhalten.

Die Metaboratschmelze erwies sich als besonders vorteilhaft zur Darstellung von $RbAlSiO_4$, das so in ausgezeichnet kristallisierten Individuen erhalten werden konnte. Der Siedepunkt der Metaborate, vor allem im letzten Falle des Rubidiummetaborats, liegt niedrig genug, um durch Destillation der Schmelze sehr bequem gute Kristalle zu erhalten.

Die Zusammensetzung der erhaltenen Produkte wurde durch Analyse kontrolliert. So gibt z. B. die Analyse von $NaNdSiO_4$:

	I.	II.
SiO_2	23,01 %	23,16 %
Nd_2O_3	65,18 %	64,89 %
Na_2O	11,89 %	11,95 %
	100,08 %	100,00 %

Unter I. stehen die Ergebnisse der Analyse.
Unter II. steht die für $NaNdSiO_4$ berechnete Zusammensetzung.

[1]) Die Aufnahmen sind im Mineralogisch-Petrographischen Institut der Technischen Hochschule Berlin-Charlottenburg ausgeführt worden. Herrn Dr. H. W. Lindley danke ich herzlich für die freundliche Unterstützung.

[2]) W. Gürtler, D. R.-P. 182200; Chem. Centralbl. **1907**, I, S. 1518.

Es wurde auch geprüft, ob bei der Kristallisation mit Hilfe von Mineralisatoren eventuell Wolframat oder Vanadinat von den Silikaten in fester Lösung aufgenommen wird. Analytisch ließ sich derartiges nicht nachweisen, obwohl im Mikroskop teilweise in den größeren Kristallen Einschlüsse zu sehen sind. Ähnliche Prüfungen hat auch schon N. L. Bowen[1]) an den von ihm mit Hilfe von Wolframat dargestellten Nephelinkristallen vorgenommen. Er konnte ebenfalls keine Aufnahme des Mineralisators finden.

Folgende Verbindungen wurden nach den beschriebenen Methoden dargestellt:

$Li_2O \cdot La_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$	$Na_2O \cdot Y_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$
$Li_2O \cdot Nd_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$	$Na_2O \cdot La_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$
.....	$Na_2O \cdot Pr_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$
$K_2O \cdot La_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$	$Na_2O \cdot Nd_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$
$K_2O \cdot Pr_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$	$Na_2O \cdot Sm_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$
$K_2O \cdot Nd_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$	$Na_2O \cdot Er_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$

$Rb_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$
$Rb_2O \cdot Nd_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$

Außerdem wurden noch Mischkristalle hergestellt, die La_2O_3, Pr_2O_3 und Nd_2O_3 nebeneinander enthielten. Wie erwartet werden konnte, liegt vollkommene Mischbarkeit dieser Silikate vor.

Die Brechungsindizes der hier dargestellten Verbindungen liegen sämtlich recht hoch, zwischen 1,8 und 1,9 für Natriumlicht. Um aber die dargestellten Körper möglichst weitgehend zu charakterisieren, wurden die optischen Konstanten trotz der durch die Höhe der Indizes bedingten Erschwerung bestimmt.

Da nur mikroskopische Kristalle zur Verfügung stehen (die hergestellten Kristalle erreichen nach einer 24tägigen Behandlung mit Wolframat bei 1300° maximal eine Größe von 0,1 mm, im Durchschnitt aber nur 0,05 mm), kommt nur die mikroskopische Einbettungsmethode in Frage. Die üblichen dafür zur Verwendung kommenden Medien besitzen keine so hohe Lichtbrechung, sie sind nur bis etwa 1,74 (Methylenjodid) verwendbar. Bariumquecksilberjodidlösung (Rohrbachsche Lösung) allerdings kann bis 1,78 benutzt werden. Sie hat aber den Nachteil, daß sie mit anderen Flüssigkeiten als Wasser nicht mischbar ist. Nach den Angaben von Merwin und Larsen, Spangenberg und Haase[2]) gelingt es, geeignete Einbettungssubstanzen herzustellen. Es sind dies:

1. Schmelzen von Schwefel und Selen für den Bereich von $n = 2{,}055$ bis 2,720.
2. Auflösungen von Jodiden, Sulfiden und ähnlichen Substanzen in geschmolzenem Piperin, das ebenso wie die Selenschwefelschmelzen leicht glasig erstarrt erhalten werden kann, für den Bereich von $n = 1{,}68$ bis 2,10.
3. Auflösungen von Jodiden und ähnlichen (wie oben) in Methylenjodid für $n = 1{,}74$ bis 2,10.

Als aufzulösende Körper kommen in Frage: Zinntetrajodid, Arsentrijodid, Antimontrijodid, Wismuttrijodid, Phosphor, Schwefel, Jodoform, Arsentrisulfid usw.

Für die Bestimmungen an den Silikaten mit seltenen Erden erwiesen sich die Auflösungen der aufgeführten Körper in Methylenjodid als recht geeignet. Eine gut haltbare Flüssigkeit vom Brechungsindex $n = 1{,}870$ ließ sich herstellen

[1]) N. L. Bowen, l. c.
[2]) H. E. Merwin und E. S. Larsen, Amer. Journ. of Sc. **34**, 42 (1912); K. Spangenberg, Z. f. Krist. **57**, 515 (1923); M. Haase, Z. f. Krist. **65**, 509 (1927).

durch Auflösen von 35 g CHJ_3, 10 g S, 31 g SnJ_4, 16 g AsJ_3, 8 g SbJ_3 in 100 g Methylenjodid.

Durch Zumischen bzw. Verdunstenlassen von Methylenjodid sind Flüssigkeiten von 1,74 bis 1,90 von dieser Flüssigkeit aus bequem erreichbar. Oberhalb 1,88 macht sich das Kristallisieren der aufgelösten Substanzen leicht störend bemerkbar. Bei schnellem Arbeiten ist aber auch in diesem Bereich noch die Anwendung solcher Einbettungsmedien möglich. Zur Bestimmung der Brechungsindizes der Flüssigkeiten wurde das Refraktometer der Firma Zeiss, Jena, mit veränderlichem brechendem Winkel[1]) benutzt. Die Messungen mit diesem Instrument sind auf 0,001 genau, wie durch Vergleiche mit anderen Refraktometern festgestellt wurde.

Sehr bemerkenswert ist, daß die Lithium-, Natrium- und Kaliumverbindungen von Lanthan sich in ihren optischen Eigenschaften nur sehr wenig unterscheiden (siehe folgende Tabelle). Auch diese Tatsache spricht für die oben entwickelten Anschauungen.

Ergebnisse der optischen Bestimmungen.

Verbindungen	ω	ε	$\omega - \varepsilon$	
$LiAlSiO_4$	1,545 ± 0,003	n. bst.	negativ Doppelbrechung niedrig	F. M. Jaeger und Larsen[2])
$NaAlSiO_4$	1,537	1,533	0,004	Bowen, Larsen[3])
$KAlSiO_4$	1,532	1,527	0,005	Bowen[3])
$RbAlSiO_4$	1,530	1,526	0,004	
$NaYSiO_4$	1,832	1,804	0,028	
$LiLaSiO_4$	1,870	1,843	0,027	
$NaLaSiO_4$	1,867	1,840	0,027	
$KLaSiO_4$	1,867	1,840	0,027	
$NaPrSiO_4$	1,889	1,861	0,028	
$NaNdSiO_4$	1,889	1,861	0,028	
$NaSmSiO_4$	1,898	1,867	0,031	
$CaLa_2Si_2O_8$	1,880	1,874	0,006	
$CaNd_2Si_2O_8$	1,903	1,897	0,006	

Fehlergrenze ± 0,005.

Interessant war festzustellen, daß die Lithiumverbindungen sich durch verhältnismäßig niedrige Schmelzpunkte auszeichnen. Beim $LiLaSiO_4$ wurde eine genaue Bestimmung durchgeführt. Um die Zersetzung des Silikats zu vermeiden, ist es nötig, nach dem Vorschlag von F. M. Jaeger[4]) in einem zugeschweißten Platintiegelchen (Thermobecher) zu arbeiten, das dann gleichzeitig als Teil des Pt—Pt/Rh-Thermoelements mit benutzt wird. Es gelingt, trotz ziemlich geringer Substanzmenge, ausgezeichnete thermische Effekte zu beobachten. Die große Kristallisationsfähigkeit dieser Verbindungen zeigt sich auch darin, daß, wie sonst nur selten bei Silikaten, auch auf Abkühlungskurven der Schmelzpunkt deutlich zu erkennen ist. Er ergibt sich zu 1020 ± 20^0.

Die Verbindung $NaLaSiO_4$, die sich nach den angegebenen Methoden sehr gut darstellen ließ, zeigt interessante Zerfallserscheinungen, die sich beim Lagern

[1]) C. Pulfrich, Z. f. Instr.-Kde. 1899, S. 335.
[2]) F. M. Jaeger, l. c.; E. S. Larsen, Microscopic Determination. Washington 1921.
[3]) N. L. Bowen, l. c.
[4]) F. M. Jaeger und Simek, l. c.

bei Zimmertemperatur nach etwa 4 bis 5 Monaten einstellen. Fig. 6 gibt ein derartiges Präparat wieder. Neben guten Kristallen, die in ihrer Ausbildung mit den auf Fig. 3, 4 und 5 gezeigten übereinstimmen, sind vor allem die abgerundeten Formen des größten Teiles auffällig. Außerdem sieht man bei einzelnen der rundlichen Körner Risse angedeutet. Optisch verhalten sich die zerfallenen Kristalle ganz anders als die frisch hergestellte Verbindung. Die Brechung ist wesentlich niedriger, Doppelbrechung dagegen nicht sehr verändert. Fig. 7 zeigt das gleiche Präparat zwischen gekreuzten Nicols. Hier machen sich die Zerfallserscheinungen noch deutlicher bemerkbar. Man sieht, daß zum Teil die verrundeten Formen aus mehreren Teilen bestehen, worauf die oben besprochenen Risse schon hindeuteten. Teilweise handelt es sich um drei Sektoren, so daß man an pseudohexagonale Drillinge denken könnte, wenn nicht die runden Begrenzungen zu sehr ins Auge fielen. Andererseits sieht man auch ebenso häufig Körner, die aus zwei Teilen bestehen, und ebenso solche, die trotz offensichtlicher Veränderung einheitlich geblieben sind. Die Untersuchung im Konoskop gibt kein klares Bild. Teilweise gewinnt man den Eindruck, optisch zweiachsige Körper vor sich zu haben, die das Licht in Richtung einer optischen Achse durchdringt.

Alle diese Bestimmungen, und vor allem die mangelnde Formenentwicklung, machen eine Deutung dieser Veränderung durch den Übergang in eine andere Modifikation sehr unwahrscheinlich. Ähnliche Gebilde sind auch beim Sintern des Oxydgemenges als Vorstufen zur eigentlichen Kristallbildung beobachtet. Es wurde versucht, inwieweit diese Erscheinungen von der Temperatur beeinflußt werden. Es konnte nur festgestellt werden, daß nach längerem Erhitzen auf 1200^0 wieder sehr gute hexagonale Kristalle erhalten werden, die dann nach mehreren Monaten die gleichen Erscheinungen zeigen. Der Vorgang ist also durchaus reproduzierbar. Er wurde bisher nur bei der Verbindung $NaLaSiO_4$ beobachtet. Vielleicht läßt er sich aus inneren Spannungen erklären, die beim größten eingebauten dreiwertigen Element, dem Lanthan, stark zum Ausdruck kommen.

Die Darstellungsmethoden für Anorthit unterscheiden sich nicht wesentlich von den für Nephelin anwendbaren. Es ist also möglich, ebenfalls durch Sintern, nur bei etwas höheren Temperaturen, die Synthese anorthitartiger Körper mit Oxyden seltener Erdmetalle an Stelle von Aluminiumoxyd vorzunehmen. Geeignete Kristalle für mikroskopische Bestimmungen lassen sich aber bei einer derartigen Darstellung erst mit Hilfe eines Mineralisators erzielen. Wie beschrieben, ließ sich eine solche Darstellung bei den „Nephelinen" auch ohne Schwierigkeiten durchführen. Bei den dem Anorthit entsprechenden Verbindungen war es nicht der Fall. Bei den verschiedensten Zusätzen, wie Calciumvanadinat, Calciumchlorid usw., mußte immer festgestellt werden, daß eine unerwünschte Reaktion zwischen dem Versuchskörper und dem Mineralisator eintrat, so daß vollkommen veränderte Kristallarten erhalten wurden. Es ließ sich bereits qualitativ nachweisen, daß z. B. Vanadinat von dem Silikat aufgenommen worden war.

Bei diesen anorthitartigen Calciumverbindungen braucht man nicht, wie bei den kalium- oder natriumhaltigen Körpern, Bedenken wegen der Flüchtigkeit einer Komponente gegen eine Darstellung aus dem Schmelzfluß zu haben. Die kristallisierten, anorthitartigen Silikate wurden daher auf diesem direkten Wege dargestellt.

Wegen des hohen Schmelzpunktes und wegen der verhältnismäßig geringen Mengen, mit denen hier gearbeitet werden mußte, kam ein zuerst von Dyckerhoff[1]) benutztes Verfahren in Anwendung. Danach wird das Oxydgemisch mit Wasser

[1]) W. Dyckerhoff, Dissertation Frankfurt a. M., 1925.

angefeuchtet und zu Stäbchen von der Größe eines Streichholzes geformt. Nach dem Trocknen empfiehlt es sich, falls man es nicht mit Substanzen zu tun hat, die mit Wasser gut abbinden, ihnen durch Vorbrennen bei 1000 bis 1200° eine bessere Festigkeit zu geben. Dieses Stäbchen bringt man dann in Knallgasgebläse (oft genügt auch Leuchtgas mit Sauerstoff gemischt) zum Schmelzen. Für besondere Abschreckungsversuche kann man die von Dyckerhoff angegebene Vorrichtung zum Eintauchen der herabfallenden Tropfen in Quecksilber benutzen, im allgemeinen wird aber eine Abkühlung auf einer Metalloberfläche genügen. Das Verfahren hat den Vorteil, daß man bei hochschmelzenden Substanzen keine Reduktion durch die Flammengase zu befürchten hat. Ebenso ist man aller Schwierigkeiten enthoben, die durch ungeeignetes Tiegelmaterial entstehen können. Die Verunreinigungen können so auf ein Minimum herabgedrückt werden.

Es gelingt auf diese Weise, Gemische der Zusammensetzung $CaO + E_2O_3 + 2\,SiO_2$ (E als Symbol für die früher aufgeführten Elemente der seltenen Erden), die dem Anorthit entsprechen, vollkommen homogen kristallisiert zu erhalten. Wie beim Nephelin zeichnen sich diese Analoga durch sehr großes Kristallisationsvermögen aus, so daß selbst bei schneller Abkühlung vollkommen kristallisierte Produkte erhalten wurden. Nicht aber läßt sich, wie beim Nephelin, eine Übereinstimmung bzw. engere Verwandtschaft zum Anorthit nach den morphologischen und optischen Eigenschaften nachweisen. Die Bestimmung ist dadurch erschwert, daß bei der Kristallisation eines geschmolzenen Tropfens keineswegs gut entwickelte Individuen entstehen.

Bei der Untersuchung von Dünnschliffen und Pulverpräparaten im Mikroskop ist zu erkennen, daß eine trikline Kristallart wie beim Anorthit ausgeschlossen ist. Es fehlen ganz und gar die charakteristischen Zwillinge. Der sofort erkennbare prismatische Habitus mit gerader Auslöschung weist auf ein höher symmetrisches System hin. Eine Ausnahme besteht bei $CaO . Sc_2O_3 . 2\,SiO_2$, dessen Ausbildung eine Verwandtschaft mit dem Anorthit erkennen läßt (siehe auch Teil A, S. 16).

Bei einer genauen Untersuchung mit Hilfe von Immersionssystemen findet man dann auch vereinzelt Individuen, die annähernd hexagonale Umrisse erkennen lassen, zwischen gekreuzten Nicols dunkel bleiben. Man hat also Schnitte senkrecht zur optischen Achse vor sich. Die Untersuchung im Konoskop führt zu dem damit zu vereinbarenden Ergebnis, daß eine einachsig negative Substanz vorliegt. Diese Eigenschaften stimmen also mit denen der „Nepheline" überein.

Ebenso wie bei der Synthese der Natriumverbindungen wurde die Zusammensetzung der erhaltenen Körper durch Analyse bestimmt. So ergab sich z. B. beim $CaO . Nd_2O_3 . 2\,SiO_2$:

	I.	II.
SiO_2	23,43 %	23,53 %
Nd_2O_3	65,64 %	65,98 %
CaO	10,93 %	10,67 %
	100,00 %	100,18 %

I. gibt die berechnete Zusammensetzung für $CaNd_2Si_2O_8$;
II. die Ergebnisse der Analyse.

Folgende Verbindungen wurden dementsprechend dargestellt:

$CaO . Al_2O_3 . 2\,SiO_2$	$CaO . Pr_2O_3 . 2\,SiO_2$
$CaO . Sc_2O_3 . 2\,SiO_2$	$CaO . Nd_2O_3 . 2\,SiO_2$
$CaO . Y_2O_3 . 2\,SiO_2$	$CaO . Sm_2O_3 . 2\,SiO_2$
$CaO . La_2O_3 . 2\,SiO_2$	$CaO . Er_2O_3 . 2\,SiO_2$

2. Röntgenographische Untersuchungen.

Das Ergebnis der optischen Bestimmungen, daß die hier dargestellten Natrium- und Calciumverbindungen in ihren Eigenschaften übereinstimmen, führte dazu, eine Bestätigung mit Hilfe röntgenographischer Methoden zu suchen. Die Kleinheit der zur Verfügung stehenden Kristalle läßt nur das Pulververfahren nach Debye-Scherrer und Hull zu. Verschiedene Versuche zur Erzielung größerer Kristalle, um dann auch Laue- und Drehkristallaufnahmen auszuführen, waren bisher leider ergebnislos. Es kam infolgedessen auch keine eingehende Strukturanalyse in Frage, sondern man mußte sich von vornherein auf eine qualitative Charakterisierung der auftretenden Gitter beschränken.

Als Röntgenstrahlenquelle dienten technische Elektronenrohre[1]). Hauptsächlich wurden solche mit Kupferantikathode benutzt. Sie wurden bei 12 bis 18 Milliamp. und 30 bis 40 kV betrieben. Die Aufnahme dauerte je nach der Art der Substanz 3 bis 5 Stunden. Es wurden Kammern von rund 57 mm Durchmesser verwendet. Das Kristallpulver befand sich in Glaskapillaren von 0,5 mm Dicke. Eine Schwierigkeit außer der Beschränkung auf das Pulververfahren bestand dadurch, daß alle verwendeten monochromatischen Strahlungen bei einem Teil der Präparate (hauptsächlich bei denen mit Praseodym, Neodym, Samarium und Erbium) nur schwer vermeßbare Aufnahmen lieferten. Es wurde mit Eisen-, Kupfer- und Molybdänstrahlungen gearbeitet, aber immer wurden die Filme stark geschwärzt, so daß oftmals Interferenzen kaum zu erkennen waren. Diese Erscheinung war auch durch sorgfältige Abschirmung der Kamera mit Bleiblech und durch Filterung der Strahlung mit Nickelfolien nicht zu beseitigen. Es muß sich also um eine vom Präparat ausgehende Streustrahlung handeln.

Schließlich gelang es aber doch, mit Kupfer-$K\alpha$-Strahlung von diesen Präparaten Aufnahmen zu erhalten, die zwar keineswegs frei von diesen Mängeln sind, auf denen aber doch immerhin die Interferenzringe erkannt und vermessen werden konnten. Es muß aber betont werden, daß durch diese widrigen Umstände die Brauchbarkeit der Aufnahmen für genaue Messungen sehr herabgesetzt ist. Daher ist die Fehlergrenze der Bestimmungen der Kantenlängen des Elementarkörpers weit größer, als sonst bei diesem Verfahren erreichbar [eingehende Diskussion darüber siehe bei G. Menzer[2])].

Diese Bestimmungen überhaupt nur aus Pulverdiagrammen bei hexagonalen Kristallen sind wegen der Unkenntnis des Achsenverhältnisses schon an und für sich mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. In diesem Falle allerdings ist durch die Beziehungen der bisher unbekannten Körper zum Nephelin bzw. Kaliophilit ein Anhalt gegeben.

Für die zuerst ausgeführten Messungen am Nephelin bestanden derartige Schwierigkeiten nicht, da nach den Untersuchungen von Gottfried[3]) und Gossner[4]) der Elementarkörper als bekannt vorausgesetzt werden kann und außerdem die erhaltenen Diagramme einwandfrei sind. Es kam hier nur darauf an, die Identität der synthetischen Kristallisationen mit natürlichem Nephelin zu beweisen. Ehe diese Untersuchung zum Abschluß gekommen war, wurden

[1]) Ein Teil der Aufnahmen wurde im Röntgenlaboratorium des Reichspostzentralamtes (Telegraphentechnisches Reichsamt) Berlin-Tempelhof ausgeführt. Herrn Präsidenten Kruckow und Herrn Postrat Dr. Hähnel danke ich auch an dieser Stelle bestens für das freundliche Entgegenkommen.

[2]) G. Menzer, Z. f. Krist., l. c.

[3]) C. Gottfried, Z. f. Krist., l. c.

[4]) B. Gossner, Zentralbl. f. Min., l. c.

gleiche Messungen F. M. Jaegers[1]) bekannt, der auch die Identität künstlicher und natürlicher Nepheline feststellte.

Die von den verschiedenen Autoren gefundenen Werte für die Kantenlänge des Elementarkörpers des Nephelins sind hier zusammengestellt:

Gottfried	$a = 10{,}09$ Å	$c = 8{,}49$ Å
Gossner	$a = 10{,}05$	$c = 8{,}43$
Jaeger	$a = 9{,}87$	$c = 8{,}38$
Eigene Werte	$a = 9{,}95$	$c = 8{,}42$

Bei dieser Gelegenheit sei auch gleich eine Bemerkung Mügges über die kristallographische Vermessung des Nephelins besprochen. Er erklärt es für sehr wahrscheinlich, daß die Messungen von v. Kokscharow und seine Figur, die in die meisten Lehr- und Handbücher übergegangen ist, sich auf Davyn und nicht auf Nephelin beziehen, da v. Kokscharow einen Teil seiner Kristalle aus der Göttinger Sammlung erhalten hat. An den Nephelinstufen vom Monte Somma dieser Sammlung ist es Mügge[2]) gelungen, nachzuweisen, daß die gut ausgebildeten und flächenreichen Kristalle vom Habitus, den v. Kokscharow abbildet, Davyn und nicht Nephelin sind. Er führt den Nachweis an Dichte, optischem Charakter und chemischer Zusammensetzung.

Dazu ist zu bemerken, daß die röntgenographischen Messungen zu einem Achsenverhältnis führen, das gut mit dem von v. Kokscharow angegebenen übereinstimmt. So findet z. B. Gottfried $a:c = 1:0{,}839$, während v. Kokscharow angibt: $a:c = 1:0{,}8389$.

Wichtig ist dabei, daß für Davyn, also $3\,NaAlSiO_4 . CaCl_2$, ein Verhältnis $a:c = 1:0{,}4183$ angegeben wird. Die nahe chemische Verwandtschaft läßt sich auch an diesen Werten erkennen, da man den c-Wert für Davyn nur zu verdoppeln braucht, um $1:0{,}8366$, also angenähert den Wert für Nephelin zu erhalten. Die Diskussion über die Nephelinsymmetrie siehe Teil A.

Weiter wurden die hexagonalen Kristalle der Verbindung $KAlSiO_4$ untersucht. Leider gelang es nicht, einige von den sehr seltenen, natürlichen Kristallen des Kaliophilits zu beschaffen, um damit dann weitergehende Untersuchungen anzustellen. Die an einwandfreien Pulveraufnahmen von synthetischen Präparaten erhaltenen Werte für die Größe des Elementarkörpers sind:

$$a = 10{,}43 \text{ Å}; \quad c = 8{,}70 \text{ Å}.$$

Wie zu erwarten ist (z. B. nach den Erfahrungen Schiebolds bei den Feldspäten), macht sich der Einbau des Kaliums an Stelle von Natrium sehr stark geltend.

Die verhältnismäßig großen Abweichungen in den Kantenlängen des für den Nephelin von den verschiedenen Autoren gefundenen Elementarkörpers lassen sich vielleicht dadurch erklären, daß die benutzten natürlichen Kristalle mehr oder weniger Kalium enthalten haben.

Das wichtigste Ergebnis der Röntgenaufnahmen ist, daß sie zu einer vollkommenen Bestätigung der optischen Charakterisierung der dargestellten nephelin- und anorthitartigen Silikate der seltenen Erden führen. Nachdem dort schon gezeigt wurde, daß in den optischen Eigenschaften die Natrium- und Calciumverbindungen sich sehr ähnlich sind, ergibt sich hier, daß beispielsweise die Diagramme von $NaLaSiO_4$ und $CaLa_2Si_2O_8$ fast vollkommen identisch sind. Der Unterschied in der Zusammensetzung macht sich nur in einer sehr kleinen,

[1]) F. M. Jaeger, Proc. Akad. Amsterdam, l. c.
[2]) O. Mügge, Z. f. Krist. **65**, 380 (1927).

innerhalb der Fehlergrenze liegenden Veränderung der Lagen der Interferenzringe auf dem Filmbild bemerkbar.

Beim Vergleich eines Diagramms von $NaAlSiO_4$ und z. B. $NaLaSiO_4$ kann man keine Ähnlichkeit feststellen, wie nach den früheren Überlegungen zu erwarten ist. Die vorhandenen Beziehungen machen sich nur in einer ungefähren Übereinstimmung des Achsenverhältnisses bemerkbar. Eher scheint eine Ähnlichkeit zwischen $KAlSiO_4$ und (Na_2, K_2, Ca) $La_2Si_2O_8$ im Filmbild erkennbar zu

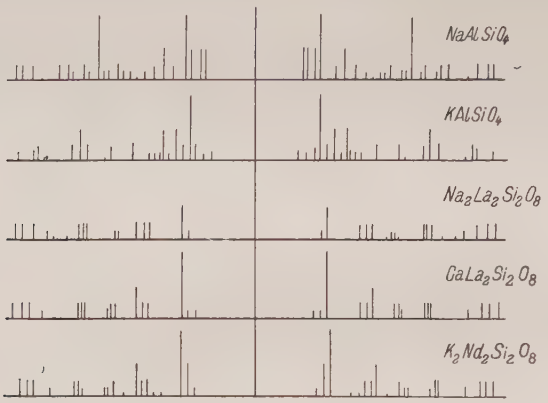

Fig. 8. Schematische Darstellung einiger Debye-Scherrer-Diagramme.

sein, wie eine schematische Darstellung der Diagramme zeigt (siehe Fig. 8). Auch bei der Indizierung der Diagramme ergeben sich gewisse Beziehungen eher zum Kaliophilit als zum Nephelin. Für Nephelin ist charakteristisch, daß die Basis (0001) in den ungeraden Ordnungen ausgelöscht ist, während für Kaliophilit und die seltenen Erdsilikate diese Bedingung keine Erfüllungen findet.

Die nachstehende Tabelle gibt die berechneten Längen der Kanten der hexagonalen Elementarkörper wieder, die mit den vorliegenden Aufnahmen vereinbar sind:

$Na_2Al_2Si_2O_8$	$a = 9{,}95$ Å	$c = 8{,}42$ Å
$K_2Al_2Si_2O_8$	$a = 10{,}41$ Å	$c = 8{,}70$ Å
$Na_2Y_2Si_2O_8$	$a = 10{,}79$ Å	$c = 8{,}80$ Å
$CaY_2Si_2O_8$		
$K_2La_2Si_2O_8$		
$Na_2La_2Si_2O_8$	$a = 11{,}01$ Å	$c = 8{,}96$ Å
$CaLa_2Si_2O_8$		
$Na_2Nd_2Si_2O_8$		
$K_2Nd_2Si_2O_8$	$a = 10{,}89$ Å	$c = 8{,}85$ Å
$CaNd_2Si_2O_8$		

Wie schon oben ausgeführt, ist die Genauigkeit der Messungen an den Silikaten mit seltenen Erden nur mäßig, weil sich keine vollkommenen Aufnahmebedingungen finden ließen. Die Kontrolle durch die Berechnung des spezifischen Gewichtes führt infolgedessen nicht zu einer befriedigenden Übereinstimmung mit dem direkt gefundenen Werte. Für $NaLaSiO_4$ z. B. berechnet sich $d = 3{,}79$, mit dem Pyknometer ergibt sich $d = 3{,}92$.

Die folgenden Tabellen geben die Ablesungsresultate einiger Filme wieder:

$NaAlSiO_4$.

Intensität	ϑ^0	$\sin^2\vartheta$	$\sin^2\vartheta$ berechnet	(hkil)
st	10,5°	0,0332	0,0337	0002
st	11,6	0,0404	0,0416 bzw. 0,0401	$10\bar{1}2$ bzw. $20\bar{2}1$
st	13,6	0,0553	0,0554	$21\bar{3}0$
sst	14,8	0,0652	0,0653 bzw. 0,0638	$20\bar{2}2$ bzw. $21\bar{3}1$
m	17,4	0,0894	0,0891	$21\bar{3}2$
st	19,3	0,1092	0,1050 bzw. 0,1114	$30\bar{3}2$ bzw. $31\bar{4}1$
m	21,5	0,1344	0,1348	0004
s	23,6	0,1602	0,1585	$11\bar{2}4$
ss	25,2	0,1813	0,1789	$31\bar{4}3$
s	26,6	0,2005	0,2026	$40\bar{4}3$
s	28,1	0,2218	0,2217	$42\bar{6}0$
m	29,3	0,2395	0,2346	$11\bar{2}5$
s	31,5	0,2730	0,2792	$51\bar{6}2$
ss	32,3	0,2856	0,2851	$60\bar{6}0$
sst	33,6	0,3062	0,3035 bzw. 0,3089	0006 bzw. $52\bar{7}0$
s	35,6	0,3388	0,3372	$40\bar{4}5$

$$\sin^2\vartheta = \frac{\lambda^2}{3a^2}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{\lambda^2}{4c^2}\cdot l^2.$$

Daraus berechnet sich $c = 8{,}42$ Å und $a = 9{,}95$ Å. Der Inhalt der Elementarzelle ist dann $V = 722$ Å^3. Aus der Dichte $d = 2{,}619$ (nach Bowen) und dem Molekulargewicht $M = 142{,}0$ ergibt sich die Anzahl Moleküle $NaAlSiO_4$ im Elementarbereich zu $n = 8{,}07$.

$KAlSiO_4$.

Intensität	ϑ^0	$\sin^2\vartheta$	$\sin^2\vartheta$ berechnet	(hkil)
s	10,2°	0,0314	0,0316	0002
s	11,0	0,0364	0,0369	$20\bar{2}1$
m	12,7	0,0483	0,0508	$21\bar{3}0$
sst	14,0	0,0585	0,0587	$21\bar{3}1$
m	15,4	0,0705	0,0703	0003
st	17,0	0,0856	0,0872	$22\bar{4}0$
s	18,5	0,1006	0,1023	$31\bar{4}1$
st	19,7	0,1136	0,1163 bzw. 0,1159	$40\bar{4}0$ bzw. $22\bar{4}2$
s	20,8	0,1261	0,1256	0004
s	21,5	0,1344	0,1329 bzw. 0,1375	$10\bar{1}4$ bzw. $32\bar{5}0$
s	22,8	0,1503	0,1520	$41\bar{5}0$
m	26,2	0,1950	0,1960 bzw. 0,1955	0005 bzw. $33\bar{6}0$
m	31,1	0,2668	0,2689	$43\bar{7}0$
ss	32,2	0,2839	0,2822	0006
m	36,0	0,3455	0,3489	$44\bar{8}0$
st	37,5	0,3707	0,3695	$22\bar{4}6$
m	39,3	0,4012	0,4076	$70\bar{7}2$

Daraus berechnet sich $c = 8{,}70$ Å und $a = 10{,}41$ Å. Der Inhalt der Elementarzelle ist dann $V = 820$ Å^3. Aus der Dichte $d = 2{,}58$ und dem Molekulargewicht $M = 158{,}1$ ergibt sich die Anzahl Moleküle $KAlSiO_4$ im Elementarbereich zu $n = 8{,}10$.

Das Achsenverhältnis wird von Zambonini als $a : c = 1 : 0{,}8382$ angegeben, aus den hier bestimmten Werten ergibt sich $a : c$ wie $1 : 0{,}836$.

$CaY_2Si_2O_8$.

Intensität	$\sin^2 \vartheta$	$\sin^2 \vartheta$ berechnet	(hkil)
s	0,0545	0,0552	$21\bar{3}1$
st	0,0661	0,0691	0003
sst	0,0816	0,0814	$22\bar{4}0$
s	0,1216	0,1229	0004
ss	0,1367	0,1367 bzw. 0,1393	$32\bar{5}1$ bzw. $40\bar{4}2$
s	0,1477	0,1500	$20\bar{2}4$
m	0,1680	0,1697	$50\bar{5}0$
m	0,1854	0,1833	$33\bar{6}0$
s	0,1922	0,1920	0005
ss	0,1976	0,1968	$50\bar{5}2$
s	0,2147	0,2105	$51\bar{6}0$
m	0,2637	0,2648	$52\bar{7}0$
s	0,2871	0,2917	$61\bar{7}0$
m	0,2965	0,2955	$52\bar{7}1$
s	0,3554	0,3566	$44\bar{8}2$
s	0,3739	0,3763	0007
s	0,3926	0,3870	$71\bar{8}0$
st	0,4097	0,4142	$54\bar{9}0$
s	0,4408	0,4346	$80\bar{8}0$
ss ?	0,4755	0,4733	$54\bar{9}3$
st	0,4964	0,4921	0008

$CaLa_2Si_2O_8$ und $Na_2La_2Si_2O_8$.

Intensität	ϑ^0	$\sin^2 \vartheta$	$\sin^2 \vartheta$ berechnet	(hkil)
s	13,0	0,0506	0,0531	$21\bar{3}1$
s	14,5	0,0627	0,0666	0003
sst	15,8	0,0742	0,0783	$22\bar{4}0$
m	23,1	0,1526	0,1536	$32\bar{5}2$
m	24,2	0,1680	0,1708	$50\bar{5}1$
st	25,6	0,1867	0,1850	0005
m	30,1	0,2515	0,2546	$52\bar{7}0$
m	31,3	0,2699	0,2664	0006
s	31,6	0,2766	0,2808	$61\bar{7}0$
m	36,9	0,3605	0,3626	0007
m	37,5	0,3707	0,3722	$71\bar{8}0$
m	38,0	0,3791	0,3798	$71\bar{8}1$

$Na_2Nd_2Si_2O_8$ und $CaNd_2Si_2O_8$.

Intensität	ϑ^0	$\sin^2\vartheta$	$\sin^2\vartheta^2$ berechnet	(hkil)
ss ?	10,7	0,0345	0,0303	0002
s	13,2	0,0522	0,0543	$21\bar{3}1$
st	14,7	0,0644	0,0682	0003
sst	16,2	0,0778	0,0796	$22\bar{4}0$
ss	20,4	0,1216	0,1213	0004
ss	22,1	0,1416	0,1400	$41\bar{5}0$
m	23,4	0,1577	0,1570	$32\bar{5}2$
m	24,7	0,1746	0,1738	$50\bar{5}1$
st	25,9	0,1905	0,1885	0005
ss	28,6	0,2291	0,2350	$50\bar{5}3$
m	30,7	0,2606	0,2601	$52\bar{7}0$
s	31,8	0,2768	0,2729	0006
s	32,5	0,2887	0,2868	$61\bar{7}0$
s	37,4	0,3698	0,3714	0007
m	38,3	0,3842	0,3802	$71\bar{8}0$
m	38,9	0,3914	0,3877	$71\bar{8}1$

Zusammenfassung.

Es werden die Synthesen beschrieben von Verbindungen, die dem Nephelin und dem Anorthit analog zusammengesetzt sind und seltene Erdmetalle an Stelle von Aluminium enthalten. Diese Kristallarten werden optisch und röntgenographisch charakterisiert.

Die allgemeinen Ergebnisse sind in ihren wesentlichen Zügen bereits an dem Schluß des Teiles A (siehe S. 17) dargestellt worden. Es konnte gezeigt werden, daß die Verwandtschaft zwischen Nephelin und Anorthit dadurch begründet ist, daß die Ersetzbarkeit des Natriums durch Calcium nach Valenzverhältnissen abhängt von der Aufweitung des Sauerstoffgitters durch das Aluminium.

Die Untersuchung wurde in den Jahren 1927 bis 1929 im Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung, Berlin-Dahlem, ausgeführt. Dem Direktor des Instituts, Herrn Professor Dr. W. Eitel, meinem verehrten Lehrer, danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit und das fortwährende Interesse während ihrer Ausführung. Herrn Dr. E. Herlinger bin ich für manchen wertvollen Ratschlag sehr verpflichtet. Auch an dieser Stelle möchte ich der Deutschen Gasglühlicht-Auergesellschaft, insbesondere Herrn Direktor Dr. I. d'Ans für die Bereitwilligkeit, die benötigten Präparate der seltenen Erden zur Verfügung zu stellen, meinen besten Dank aussprechen.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung, 30. Sept. 1929.

Lebenslauf

Ich, Gerhard Trömel, wurde am 8. Januar 1907 in Leipzig geboren. Im März 1924 bestand ich die Reifeprüfung und begann in Berlin an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu studieren. Meine Lehrer waren die Herren Professoren Bodenstein, Dessoir, Eitel, Köhler, Leuchs, Nernst, Paneth, Planck, Schlenk, Wertheimer. Die Durchführung des Studiums wurde mir ab Ostern 1926 durch die Aufnahme in die Studienstiftung des deutschen Volkes ermöglicht. Im Sommersemester 1927 begann ich nach Ablegung der chemischen Verbandsexamen die vorliegende Arbeit.